

Neue Untersuchungen an
Amidoderivaten von
Oligoimidophosphorsäuren

von

ADALBERT KÜHN

Neue Untersuchungen an Amidoderivaten von
Oligoimidophosphorsäuren

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
zu
München



vorgelegt
von
Adalbert K ü h n
aus
Abensberg

Oktober 1957

Berichterstatter: 1. Prof.Dr.R.Klement
2. Prof.Dr.E.Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: - 4. Dez. 1957

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1956 bis Oktober 1957 im Institut für anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Prof.Dr.R.K l e m e n t ausgeführt.

An dieser Stelle möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof.Dr.R.K l e m e n t, für die Anregung zur Arbeit sowie für die in jeder Hinsicht stets gewährte Unterstützung herzlich danken.

Inhaltsübersicht

Seite

A.	<u>Einleitung</u>	4
B.	<u>Theoretischer Teil</u>	6
	Allgemeine Betrachtungen über bisher bekannte Verfahren zur Darstellung von Amido-oligoimidophosphaten	6
I.	Natrium-amido-diimidotriphosphat, als Vertreter der oben genannten Verbindungsklasse mit <u>einer</u> Amidogruppe im Molekül Eigene Beiträge zur Untersuchung der Frage, ob und unter welchen Bedingungen sich ADITP bei der Aufspaltung des TMPm-Ringes (durch Säure, Wasser und Natronlauge) bildet	8 15
II.	Kondensierte Amido-oligoimidophosphate mit <u>zwei</u> endständigen Amidogruppen im Molekül Eigene Arbeiten zur Aufklärung des "Schäumungsproduktes" nach Biberacher	27 28
III.	Amidoderivate der Imidodiphosphorsäure und der Diimidotriphosphorsäure, in denen <u>alle</u> Hydroxylgruppen durch Amidogruppen ersetzt sind Prüfung der Reaktionsprodukte aus den "Goehring-Kondensationen" auf Einheitlichkeit mit Hilfe der Papierchromatographie und Darstellung einiger Umwandlungsprodukte des IDTA	35 38
C.	<u>Experimenteller Teil</u>	43
I.	Die Aufspaltung von Natriumtrimetaphosphat durch Wasser und Natronlauge	43
1.	Verbessertes Verfahren zur Isolierung von trimerem und tetramerem Phosphornitrilchlorid	43
2.	Die Aufspaltung von Natriumtrimetaphosphat durch Kochen seiner wässrigen Lösung	45

3. Die Aufspaltung des Trimetaphosphimatrings beim Entwässern von Natriumtrimetaphosphimat-Tetrahydrat durch Erhitzen auf 180°	46
4. Die Aufspaltung von Natriumtrimetaphosphimat mit verdünnter Natronlauge	46
5. Überprüfung der Reproduzierbarkeit des Stokes'schen Versuches zur Darstellung von Natrium-amido-diimidotriphosphat mit starker Natronlauge	47
II. Die thermische Umsetzung von wasserfreiem Natriumdiamidophosphat bei 160° im Hochvakuum ("Schäumungsreaktion")	48
1. Durchführung der "Schäumungsreaktion"	48
2. Verbessertes Verfahren zur Umwandlung des Gemisches verschieden kondensierter Amido-oligoimidophosphate ("Schäumungsgemisch") in die echten Imidophosphate ("Natriumsalzgemisch") mittels salpetriger Säure	49
3. Versuche zur Darstellung einheitlicher Diamido-oligoimidophosphate durch Erhitzen von wasserfreiem Natriumdiamidophosphat in Xylol bzw. Tetralin unter Einwirkung von Chlorwasserstoff	49
III. Die Kondensation von Phosphoroxotriamid durch Behandlung mit Chlorwasserstoff bei verschiedenen Temperaturen	50
1. Darstellung von Imidodiphosphorsäuretetramid und Diimidotriphosphorsäurepentamid zur Untersuchung auf Einheitlichkeit	50
2. Bildung von Diammonium-diamido-imidodiphosphat und Fällung von Disilberdiamido-imidodiphosphat	51
3. Überführung von Disilber-diamido-imidodiphosphat in Dinatrium-diamido-imidodiphosphat mittels Natriumbromid	53
4. Umwandlung der Amidogruppen des Imidodiphosphorsäuretetramids in NaO-Gruppen mittels salpetriger Säure	54
IV. Die Papierchromatographie der Oligoimidophosphate und ihrer Amidoderivate	55
D. <u>Zusammenfassung</u>	60
E. <u>Literaturverzeichnis</u>	66

Abkürzungen:

ADITP	=	Amido-diimidotriphosphat
DITMP	=	Diimidotrimetaphosphat
DITP	=	Diimidotriphosphat
DITPA	=	Diimidotriphosphorsäurepentamid
DP	=	Diphosphat
IDP	=	Imidodiphosphat
IDTA	=	Imidodiphosphorsäuretetramid
ITMP	=	Imidotrimetaphosphat
ITP	=	Imidotriphosphat
TMP	=	Trimetaphosphat
TMPm	=	Trimetaphosphimat
TP	=	Triphosphat

A. Einleitung

Die Anfänge der Chemie der Phosphorstickstoffsäuren gehen auf H.N.Stokes, dem wir u.a. die Darstellung der wichtigen Phosphornitrilchloride sowie der Metaphosphimsäuren und ihrer Salze verdanken, in die neunziger Jahre des vorigen Jahrhunderts zurück. Die ersten Vertreter aus der Reihe der niederen Imidophosphate, das Imidodiphosphat, sowie ein saures Salz der Diimidotriphosphorsäure, sind erstmals von Stokes im Jahre 1896 beschrieben worden. Leider haben seine diesbezüglichen Arbeiten, insbesondere was die Aufspaltung des Trimetaphosphimatrings durch Säurehydrolyse angeht, inzwischen manche Berichtigungen über sich ergehen lassen müssen.

Während über kondensierte Phosphate heute eine umfangreiche Literatur vorliegt, fehlen aus der ersten Zeit nach der Jahrhundertwende Untersuchungsergebnisse jeder Art über analoge Phosphorstickstoffverbindungen mit Imidobrücken zwischen den P-Atomen. Eine Erklärung hierfür ist vielleicht in der Tatsache zu suchen, dass Oligo- und Polyphosphate einerseits, und Oligoimido- und Polyimidophosphate andererseits, - wenn auch hinsichtlich der Ionenradien und der sterischen Anordnung des Brückensauerstoffatoms und der Imidobrücke gewisse Ähnlichkeiten bestehen - doch grundlegende

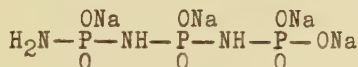
Unterschiede bezüglich ihrer Darstellung und ihrer Beständigkeit aufweisen.

Erst die in den letzten 15 Jahren durchgeführten Arbeiten von R.Klement und Mitarbeitern über Amidoderivate der Monophosphorsäure schufen die Voraussetzungen zum Aufbau höherer Kettenimidophosphate durch thermische Umsetzung von wasserfreiem Diamidophosphat im Hochvakuum bzw. durch Kondensation von Phosphoroxotriamid unter Einwirkung von Chlorwasserstoff.

B. Theoretischer Teil

Allgemeine Betrachtungen über bisher bekannte Verfahren zur Darstellung von Amido-oligoimidophosphaten

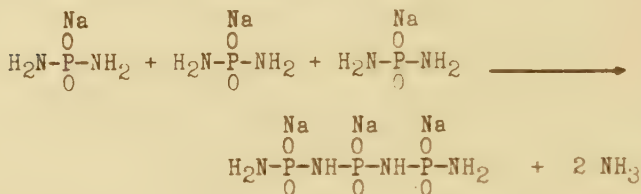
Von den bisher bekannten Amido-oligoimidophosphaten, mit denen sich diese Arbeit im einzelnen näher befassen wird, ist das von Stokes im Jahre 1896 zuerst genannte Natrium-amido-diimidotriphosphat



mit einer Amidogruppe im Molekül, älterer Herkunft(1). Seitdem ist zu dieser interessanten Verbindung, weder im Hinblick auf deren Reproduzierbarkeit durch Aufspaltung von Natriumtrimetaphosphat mit überschüssigem Natriumhydroxyd - wie dies von Stokes in einer diesbezüglichen Arbeitsvorschrift angegeben wird - noch über ähnliche Verbindungen etwas bekannt geworden. Erst sehr viel später - in den Jahren 1953 bis 1955 - liefert die thermische Umsetzung von wasserfreiem Natriumdiamidophosphat bei 160° im Hochvakuum, von G.Biberacher ausgeführt(3), ein Gemisch von Diamido-oligoimidophosphaten der allgemeinen Formel



Die Reaktion findet unter intermolekularem Austritt von Ammoniak aus 2 Molekülen Natriumdiamidophosphat statt und führt zu einem Produkt von der durchschnittlichen Zusammensetzung $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_6(\text{NH})_2(\text{NH}_2)_2$, mit zwei endständigen Amidogruppen im Molekül:



Aus der papierchromatographischen Wanderung lässt sich auf Grund der R_f - bzw. p_K -Werte der einzelnen Glieder deren Kondensationsgrad eindeutig ermitteln, es liegen in der Hauptsache die Glieder für $n = 2, 3, 4, 5$ und 6 vor. Eine dritte Gruppe von Amido-oligoimidophosphaten, in denen alle Hydroxylgruppen der zugrundeliegenden Säuren durch Amidogruppen ersetzt sind, wird ein Jahr später (1956) durch Arbeiten von M. Goehring und K. Niedenzu(?) zugänglich. Die für die Darstellung von Imidodiphosphorsäuretetramid (IDTA) und Diimidotriphosphorsäurepentamid (DITPA) entwickelten Verfahren beruhen auf der Kondensation von Phosphorxytriamid unter Einwirkung von Chlorwasserstoff, wodurch man zu einheitlichen Stoffen gelangen soll (siehe S. 36).

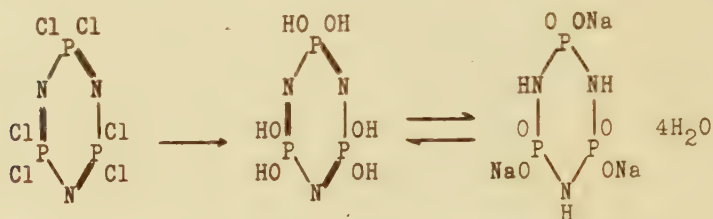
In Bezug auf die Darstellung der später näher zu untersuchenden Amidoderivate von Oligoimidophosphorsäuren muss man grundsätzlich zwei Arten von Verfahren unterscheiden:

1. die Aufspaltung von Phosphimatringen durch Alkalihydroxydösungen
2. Kondensationsreaktionen unter intermolekularer Abspaltung von Ammoniak
 - a) die thermische Umsetzung von wasserfreiem Natriumdiamidophosphat(3)
 - b) die thermische Umsetzung von Phosphoroxotriamid(6)
 - c) die Kondensation von Phosphoroxotriamid unter Einwirkung von Chlorwasserstoff(7)

I. Natrium-amido-diimidotriphosphat(ADITP), als Vertreter der oben genannten Verbindungsklasse mit einer Amidogruppe im Molekül

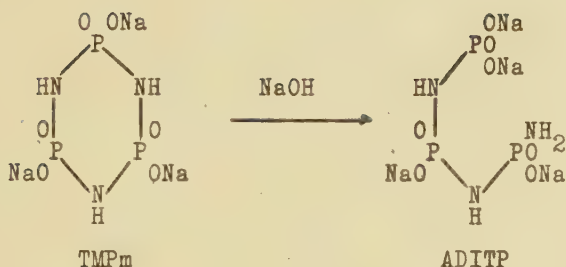
Über die Aufspaltung von Natriumtrimetaphosphimat (TMPm) hat H.N.Stokes in seinen 1896 veröffentlichten Arbeiten(1) verschiedentlich berichtet. Seine Auffassungen bezüglich der Säurehydrolyse von TMPm sind erst im vorigen Jahr durch A.Narath, F.H.Lohmann und O.T.Quimby, die sich bei ihren Untersuchungen moderner Hilfsmittel (Papierchromatographie, Ionenaustauscher, Pulverdiagramme usw.) bedienten, widerlegt worden(2). Eine Nachprüfung des Verfahrens zur Darstellung von ADITP durch Aufspaltung von TMPm mit überschüssigem Natriumhydroxyd(1) ist bisher nicht erfolgt.

TMPm wird nach Stokes(1) aus dem trimeren Phosphornitrilchlorid durch Hydrolyse seiner ätherischen Lösung mit einer Lösung von Natriumacetat in Wasser dargestellt: (I)



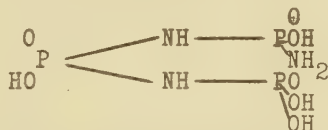
Dass dem trimeren Phosphornitrilchlorid eine Ringstruktur zukommt, geht mit grosser Wahrscheinlichkeit aus der Bestimmung des Molekulargewichtes der genannten Substanz(Dampfdichte), bereits von Stokes(1) ausgeführt, und mit Sicherheit aus röntgenographischen Untersuchungen hervor. Wenn auch nicht anzunehmen ist, dass beim Austausch der Cl-Atome gegen OH-Gruppen oder bei der Wanderung dreier Protonen vom Sauerstoff zum Stickstoff eine Aufspaltung des Ringes eintritt, so liegt doch die Vermutung nahe, dass Stokes sich mit seinem obigen Befund nicht zufrieden gab. Seine Versuche, den TMPm-Ring mit Natronlauge aufzuspalten, sollten wahrscheinlich einen Konstitutionsbeweis für dessen Ringcharakter liefern, denn aus der Möglichkeit der Überführung des TMPm in das kettenförmige ADITP lässt sich zwangsläufig auf die Ringstruktur des TMPm schliessen:

(II)



Die diesbezügliche Arbeitsvorschrift(1) sei hier im Wortlaut zitiert, um zu zeigen, wie sehr die Angaben des Autors an Ausführlichkeit zu wünschen übrig lassen:

" Tetra-Sodium Salt, (Sodium Amido-diimidotriphosphate), $\text{P}_3\text{N}_4\text{O}_7\text{HNa}_4 + \text{H}_2\text{O}$. - As pointed out in the introduction, this⁴ is best regarded as the neutral salt of an open chain acid,



of which trimetaphosphimic acid is the inner anhydride. As positive proof of this cannot be adduced at present, I have preferred to place it among the trimetaphosphimates.

On dissolving sodium trimetaphosphimate in an excess of caustic soda, concentrating and allowing to cool, the salt crystallizes in long brittle needles(Anal 1). On adding alcohol to a caustic soda solution of sodium trimetaphosphimate (which need not have been heated), it is thrown out as a syrup which crystallizes, slowly if left to itself, at once on adding a fragment of previously prepared salt, to a mass of delicate colorless needles(Anal 2). These must be washed with alcohol containing a little caustic soda in solution, strongly pressed out and dried out of contact with the air. It contains a large amount of crystal water, which it loses, with the exception of the

last molecule, on drying in vacuo; the exact amount could not be determined. The substance dried in vacuo lost nothing at 100° and gave:

	Calculated for $P_3N_3O_7H_4Na_4 + H_2O$		Found.
		(1)	(2)
P	25,76	25,34	25,60
N	11,66		11,96
Na	25,51	25,60	25,76

- (1) P : Na = 3 : 4,08
(2) P : N : Na = 3 : 3,09 : 4,06

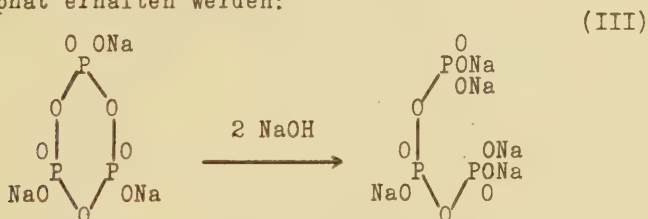
This salt is very unstable, being decomposed even in the solid state by carbon dioxide. From its cold aqueous solution alcohol precipitates a mixture of unchanged salt and α -sodium trimetaphosphimate, a few reprecipitations converting it completely into the latter and free alkali. Its behavior towards silver nitrate is described under the silver trimetaphosphimates.

Salts with less than three or more than four atoms of sodium could not be obtained."

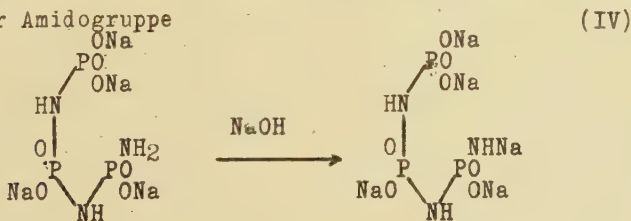
Für die vorliegende Arbeit, die sich mit Amidoderivaten von Oligoimidophosphorsäuren befasst, ist es - umsomehr als es sich hier um ein Imidophosphnat mit einer endständigen Amidogruppe im Molekül handelt - von grossem Interesse zu untersuchen, ob das oben genannte Verfahren von Stokes reproduzierbar ist. Wie aus der vorstehend im Wortlaut wiedergegebenen Arbeitsvorschrift ersichtlich ist, fehlen Angaben jeder Art über einzuhaltende Versuchsbedingungen, sodass die systematische Durchführung einer Reihe von Versuchen unter entsprechender Variierung von Temperatur und Laugenkonzentration notwendig wird.

Lediglich ein Überschuss an NaOH wird als erforderlich erachtet, wohl um im Sinne von Gleichung II (S.10) die Bildung von ADITP zu begünstigen.

Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist die Tatsache, dass E.Thilo und R.Rätz(16) - unter Hinweis auf diese durchaus als nicht gesichert anzusehenden Ausführungen von Stokes - die Aufspaltung des Trimetaphosphatringes gelungen ist. Mit berechneten Mengen NaOH bzw. KOH kann in quantitativer Reaktion, die bei Wasserbadtemperatur in einigen Minuten verläuft, Pentanatriumtriphosphat erhalten werden:

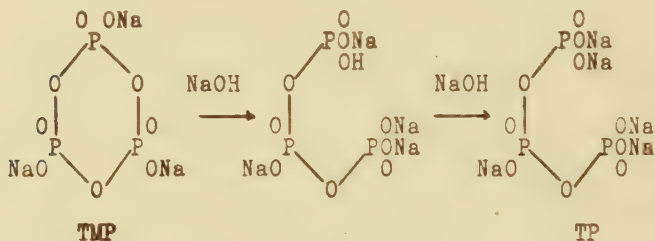


Vergleicht man nun die Reaktionsgleichungen (II) und (III), so wird man - bei einer gewissen Analogie im Reaktionsverlauf - hinsichtlich der Endprodukte der beiden Reaktionsfolgen doch feststellen müssen, dass (II) gegenüber (III) auf halbem Wege stehengeblieben ist, da der nächste Schritt, nämlich die Salzbildung an der Amidogruppe



- im Aquosystem zumindest - nicht zu erwarten und allen bisherigen Kenntnissen und Erfahrungen auf dem Gebiet der Amidophosphate zufolge wohl auch nicht möglich ist.

Dem nach (II) gebildeten ADITP entspricht bei (III) die Entstehung eines sauren Natriumtriphosphats, das mit dem überschüssigen NaOH unter Neutralsalzbildung weiterreagieren kann:



Aus den Arbeiten der letzten Jahre, die sich hauptsächlich(2) und am Rande(3) mit den Problemen der Aufspaltung des Trimetaphosphimatrings durch Säurehydrolyse beschäftigen, geht hervor, dass die Verhältnisse viel komplizierter liegen, als sie ursprünglich von Stokes(1) angenommen worden waren. Was die Arbeiten am meisten erschwert und leider immer wieder zu Irrtümern führt, dürfte die Tatsache sein, dass die Reaktionsprodukte ausnahmslos Gemische darstellen, zu deren Aufklärung die gebräuchlichen analytischen Verfahren nicht ausreichen.

Diesem Befund wird bei den nachfolgenden Versuchen weitgehend Rechnung getragen und von der Analyse uneinheitlicher Produkte Abstand genommen. Zur Prüfung auf Einheitlichkeit soll vor allem das Verfahren der Papierchromatographie herangezogen werden.

Auch bei der Ermittlung der Zusammensetzung von einheitlichen Stoffen kann es vorkommen, dass analytische Verfahren nicht zum Ziel führen, wie dies z.B. eine Gegenüberstellung der für $\text{TMPm} + 4 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{ADITP} + \text{H}_2\text{O}$ berechneten Werte mit den Analysenergebnissen von Stokes (s.Seite 11) zeigt:

$\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_6(\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_4\text{P}_3\text{O}_7(\text{NH})_2(\text{NH}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$
Formelgewicht: 374,9	Formelgewicht: 360,9
berechnet: P : 24,79%	berechnet: P : 25,76%
(n.Kühn) N : 11,20%	(n.Stokes) N : 11,66%
Na : 18,40%	Na: 25,51%
gefunden: P : 25,34%	
v.Stokes 25,60%	
N : 11,96%	
Na: 25,60%	
25,76%	

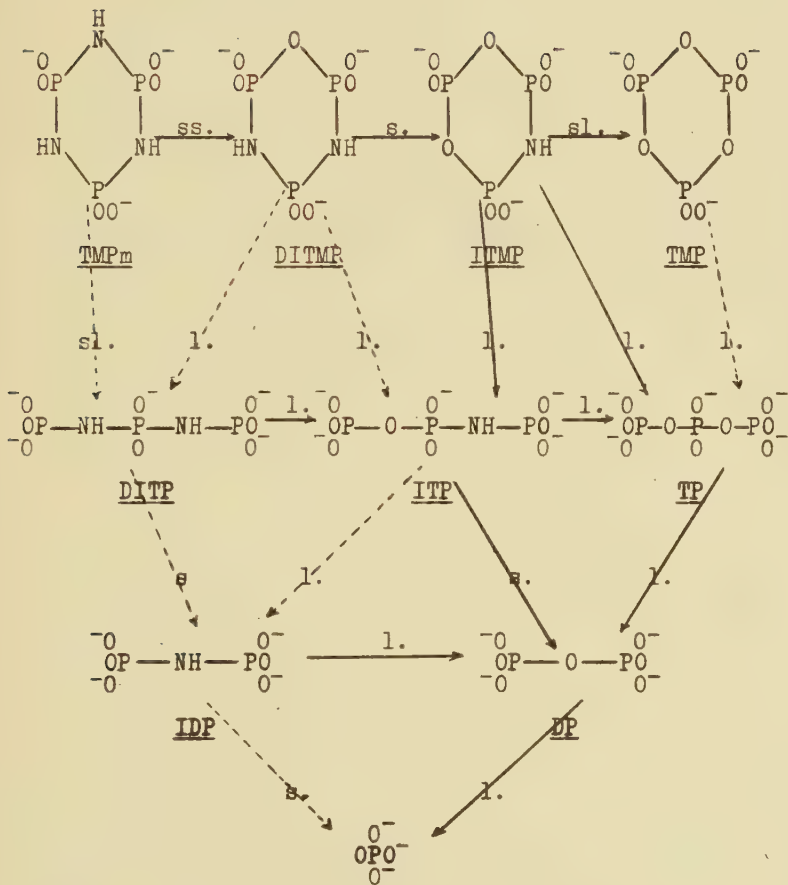
Wie man sieht, weichen die für $\text{TMPm} + 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{ADITP} + \text{H}_2\text{O}$ berechneten P- und N- Werte nur wenig voneinander ab. Nur die Werte für den Natriumgehalt liegen weit auseinander. Nun hat Stokes aber mit starker Natronlauge gearbeitet, und es lässt sich vermuten, dass er sein "Umwandlungsprodukt" seiner leichten Löslichkeit wegen nicht sauber hat auswaschen können, sodass noch NaOH anhaften geblieben ist. Dadurch ist sein Na-Wert überhöht. Es lässt sich also aus den von Stokes gefun-

denen Analysenzahlen nicht zwingend auf die Bildung von ADITP durch Aufspaltung des TMPm-Ringes schliessen. Leider hat Stokes das Verfahren zur Ermittlung des Na-Gehalts der von ihm als ADITP + H₂O angesprochenen Substanz nicht angegeben. Da die Bestimmung des Natriums bei Anwesenheit von Phosphorsäure oft zu erheblichen Fehlergebnissen führte, sind neuerdings Trennungungsverfahren an Ionenaustauschern entwickelt worden, wodurch sich gewisse Schwierigkeiten umgehen und befriedigende Ergebnisse erzielen lassen.

Eigene Beiträge zur Untersuchung der Frage, ob und unter welchen Bedingungen sich ADITP bei der Aufspaltung des TMPm-Ringes (durch Säure, Wasser und Natronlauge) bildet

Im Gegensatz zu Stokes(1) haben A.Narath, F.H.Lohmann und O.T.Quimby(2) festgestellt, dass die Hydrolyse von TMPm durch Säure weitgehend über ringformige Zwischenverbindungen mit einer, zwei und drei Sauerstoffbrücken anstelle der Imidobrücken im TMPm-Ring fortschreitet. Kettenimidophosphate sind niemals in grossen Anteilen zu finden.

In der nachstehend wiedergegebenen Übersicht(2) sind die Ergebnisse der Aufspaltung von TMPm bei p_H 3 und 60° zusammengefasst, in welcher mögliche Wege punktiert bezeichnet werden; die Hydrolyse folgt aber vorwiegend den durch ausgezogene Pfeile angedeuteten Wegen:



ss. = sehr schnell

s. = schnell

sl. = sehr langsam

l. = langsam

Mit Hilfe des Verfahrens von Quimby u.a. sind die notwendigen Vergleichssubstanzen für papierchromatographische Zwecke hergestellt worden, da bei den nachfolgend zu beschreibenden Versuchen über das Verhalten von TMPm beim Kochen in Wasser bzw. beim Behandeln mit Natronlauge verschiedener Konzentrationen mit dem Auftreten ähnlicher Produkte gerechnet werden muss. Um möglichst deutliche Flecken von den ringförmigen Abkömmlingen des TMPm (DITMP, ITMP und TMP), auf die es insbesondere ankommt, im Chromatogramm zu erhalten, wird bei der Nacharbeitung der Quimby'schen Saurehydrolyse von TMPm eine Reaktionsdauer von 3 Stunden (bei pH 3 und 60°) gewählt.

Wie erwartet, sind unter den genannten Bedingungen im Chromatogramm des Quimby-Produktes alle ringförmigen Abkömmlinge des TMPm (s.oben) vertreten und auf Grund ihrer R_f -Werte leicht charakterisierbar. Von den Kettenimidophosphaten treten allerdings DITP, ITP und TP (s.S.16) nicht mehr auf, sondern nur noch deren Zerfallsprodukte, wie Imidodiphosphat, Diphosphat und Monophosphat. Darüber hinaus ist auf eine Substanz, die von Quimby nicht erwähnt wird, in unseren Chromatogrammen aber immer wieder anzutreffen ist, und die den R_f -Wert 0,33 hat, besonders hinzuweisen. Späteren Untersuchungen zufolge (s.S.20) dürfte es sich hierbei um bei der Aufspaltung des TMPm-Ringes intermediär entstehendes, im schwach sauren Medium doch noch einigermaßen beständiges ADITP handeln.

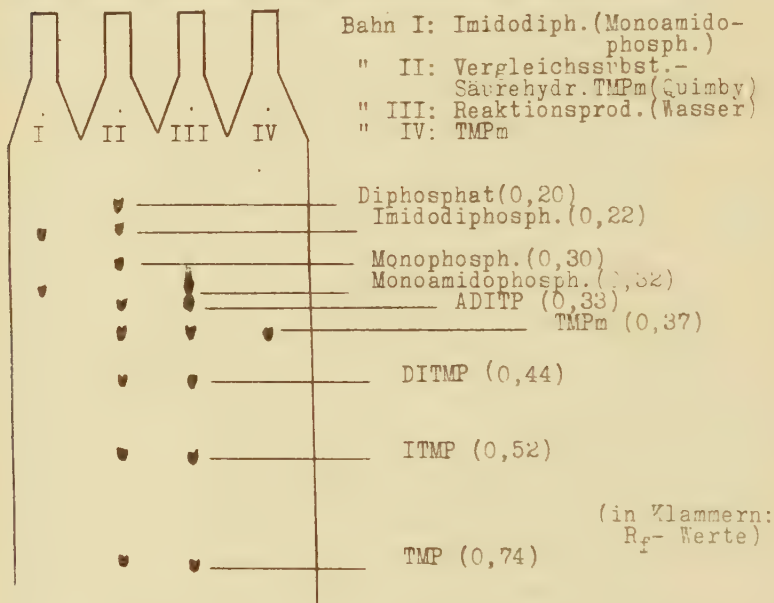
Beim Kochen in Wasser macht sich an dem darin gelösten TMPm eine Veränderung dadurch bemerkbar, dass nach einiger Zeit eine deutlich zu erkennende Ammoniakentwicklung einsetzt (s. Seite 45).

Mittels der Papierchromatographie kann man sich auch hier am schnellsten und zuverlässigsten darüber Gewissheit verschaffen, ob nach 24-stündigem Kochen von 3 g TMPm in 50 ml Wasser ein einheitliches Reaktionsprodukt vorliegt oder ob man es mit einem Gemisch zu tun hat. Die Aufklärung der Zusammensetzung eines Reaktionsgemisches mittels wohldefinierter Vergleichssubstanzen, die im Chromatogramm durch eine bestimmte Wanderungsweite charakterisiert sind, entspricht dann in etwa einer qualitativen Analyse. Am einfachsten ist es, wenn man die bekannten Substanzen und die aufzuklärenden Produkte nebeneinander wandern lässt und so Identitätsfeststellungen vornimmt. Näheres über die Chromatographiertechnik ist in dem speziellen Teil für Papierchromatographie (Seite 55) ausgeführt.

Was nun die Wiedergabe der jetzt laufend anfallenden Chromatogramme anlangt, wird die Zeichnung der Photographie vorgezogen, um Unterschiede in der Wanderungsweite von oft sehr eng aneinander oder nahezu in gleicher Höhe liegenden Flecken besser herausstellen zu können.

Wie aus dem nachfolgend skizzierten Chromatogramm zu

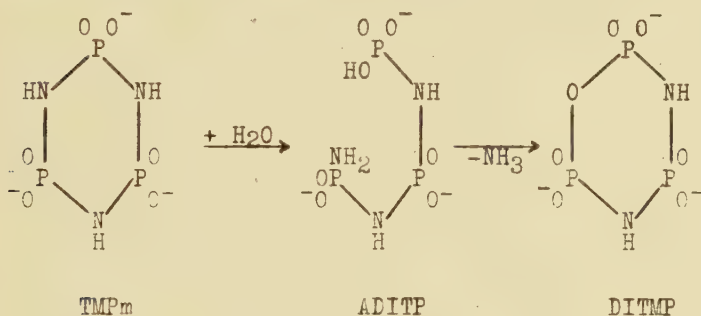
entnehmen ist, entstehen beim Kochen von TMPm in Wasser mehrere Verbindungen, die uns von der Aufspaltung des TMPm mit Säure her bereits bekannt sind:



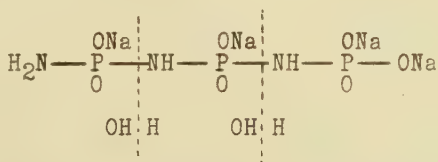
Es ergibt sich also die wichtige Tatsache, dass schon beim Kochen von TMPm in Wasser NH - Brücken gegen O - Brücken ausgetauscht werden und es so zur Bildung von DITMP, ITMP und TMP kommt, die mittels der aus der Säurehydrolyse erhaltenen Vergleichssubstanzen (s. S. 15) identifiziert werden können. Ausser den genannten Verbindungen tritt wiederum die Substanz mit dem R_f-Wert 0,33, diesmal neben viel Monoamidophosphat, auf. Unverändertes Ausgangsmaterial (TMPm) ist auch nach

mehrstündigem Kochen von 3 g TMPm in 50 ml Wasser immer noch vorhanden.

Man kann sich vorstellen, dass die Hydrolyse der NH-Brücke in erster Stufe zu P-NH₂ und P-OH Endgliedern führt, so dass sich beim Öffnen einer NH-Brücke des TMPm-Ringes in obigem Sinne ADITP bilden muss:



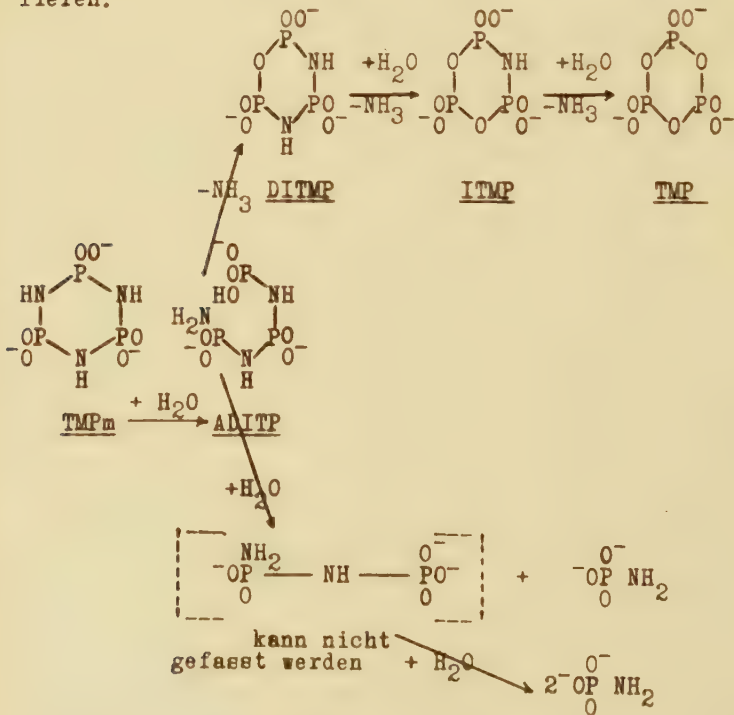
Dass es sich in der Substanz mit dem R_f-Wert 0,33 um intermediär entstehendes ADITP handelt, geht auch daraus hervor, dass Monoamidophosphat als einziges Zerfallsprodukt auftritt:



Infolge der milden Bedingungen wird nur ein geringer Teil des in Wasser gut löslichen TMPm umgesetzt.

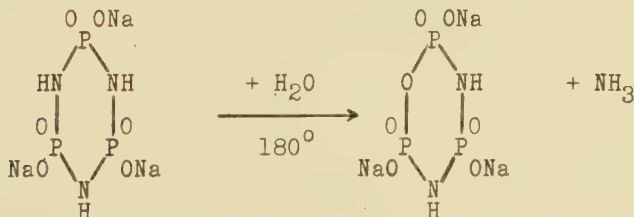
Weiter lässt sich folgern, dass beim Kochen in Wasser Sauerstoffbrücken im Ring nicht angegriffen werden und es deshalb zu keiner Aufspaltung des gebildeten DITMP, ITMP bzw. TMP kommen kann (daher das Fehlen von Spaltprodukten wie Diphosphat, Imidodiphosphat usw.)

Den obigen Ergebnissen zufolge lassen sich die Vorgänge beim Kochen von TMPm in Wasser wie folgt formulieren:



Die beim Kochen des TMPm mit Wasser gesammelten Erfahrungen geben zur Untersuchung des Verhaltens von Natriumtrimetaphosphimat-Tetrahydrat bei der thermischen Entwässerung Veranlassung.

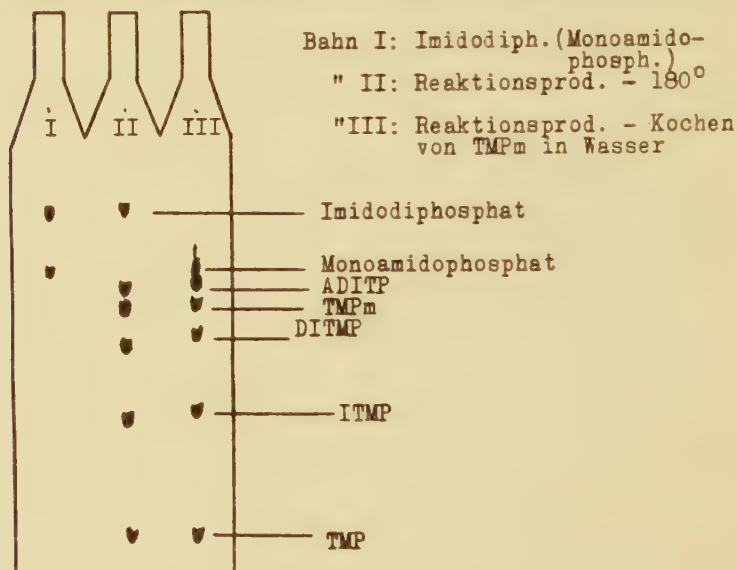
TMPm + 4 H₂O verliert beim Erhitzen auf 100° drei Moleküle seines Kristallwassers und lässt sich - was schon Stokes festgestellt hatte(1) - bei dieser Temperatur auch im Vakuum nicht vollständig entwässern. Nach E.Thilo und R.Rätz(16) wird TMPm + H₂O bei Steigerung der Temperatur auf 180° unter Ammoniakabspaltung allmählich in eine Substanz der Zusammensetzung Na₃P₃O₇(NH)₂ umgewandelt:



Wie von den Autoren in einer Fussnote dazu bemerkt wird, sei es nicht gesichert, dass die bei dieser Reaktion entstehende Substanz einheitlich ist.

Zur Vervollständigung des Studiums der Einwirkung von Wasser auf den TMPm-Ring soll nun das Verhalten von TMPm + 4 H₂O bei 180° erneut untersucht und vor allem das hierbei entstehende Reaktionsprodukt chromatographisch aufgeklärt werden (s.Seite 46).

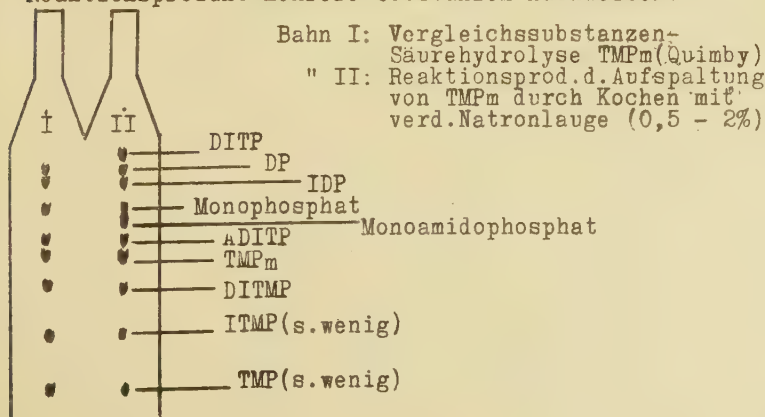
Auch in diesem Falle leistet das von G.Biberacher (3) entwickelte Lösungsmittel III, das sich insbesondere für Imidophosphate durch einen ausgezeichneten Trennungseffekt geradezu anbietet, hervorragende Dienste:



Vergleicht man die Substanzen unter II und III, so wird man feststellen, dass sie in auffallender Weise übereinstimmen; lediglich das Monoamidophosphat ist bei 180° nicht beständig und wird zum Imidodiphosphat kondensiert. Dieses Ergebnis ist in summa gar nicht so überraschend, weil das Kochen von TMPm in Wasser gewissermassen eine Vorstufe zu der Reaktion bei 180° darstellt.

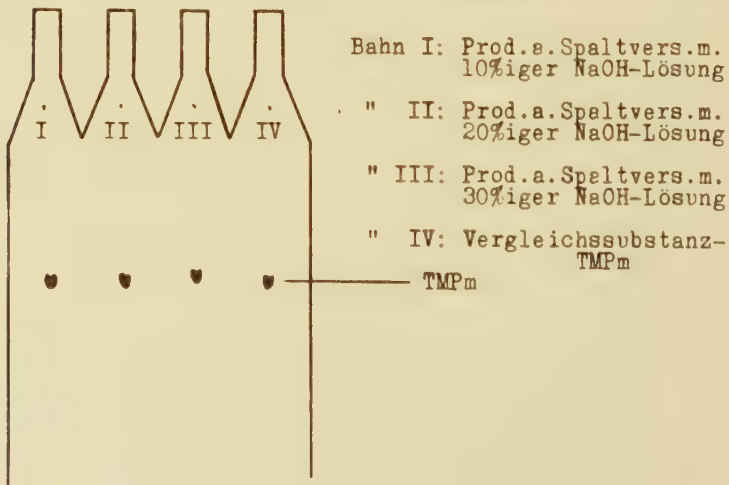
Somit ist auch die Entwässerung von $\text{TMPm} + 4\text{H}_2\text{O}$ bei 180° nicht möglich, da hierbei nach und nach alle Imidobrücken durch Sauerstoffbrücken ersetzt werden. Aus der unvollständigen Rückbildung des TMPm -Ringes über eine O-Brücke bleibt in jedem Fall etwas ADITP zurück, das teilweise zum Monoamidophosphat abgebaut wird. Dahingehend muss auch die von E.Thilo und R.Rätz geäußerte Vermutung, dass das Produkt der Reaktion bei 180° eine äquivalente Menge von unumgesetztem Phosphat und Trimetaphosphat enthalten könnte, ergänzt werden. Ausser den beiden letztgenannten Substanzen treten noch 4 weitere auf und zwar: DITMP, ITMP, ADITP und Monoamidophosphat bzw. Imidodiphosphat.

Bei den nun folgenden Untersuchungen der Vorgänge, die sich bei der Aufspaltung von TMPm im alkalischen Medium abspielen, stellt sich heraus, dass die Aufspaltung des TMPm -Ringes mit verd. Natronlauge (0,5 - 2%) gar nicht begünstigt wird (s.Seite 46). Trotz der nur geringen Umsetzung lassen sich aber papierchromatographisch im Reaktionsprodukt mehrere Substanzen nachweisen:



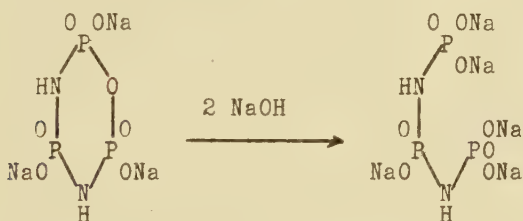
Auf die von Stokes angegebene Reaktionsgleichung (Seite 10) bezogen, ist NaOH in geringem Überschuss angewendet worden, aber noch ist die Konzentration der Lösungen unter 1 normal an NaOH. Offenbar deswegen ist auch die Umwandlung von TMPm in DITMP in beschränktem Umfange noch möglich. Das Erscheinen von DITP, IDP und DP in dem auf Seite 24 skizzierten Chromatogramm deutet auf eine Aufspaltung von DITMP an der Sauerstoffbrücke hin.

Was nun am meisten interessiert, ist die Frage, ob sich TMPm nach der von Stokes gegebenen Arbeitsvorschrift (s. Seite 47) aufspalten lässt. Die Chromatogramme der Produkte, die bei der Behandlung von TMPm mit starker Natronlauge (10 - 30%) erhalten werden, zeigen alle nur unverändertes Ausgangsmaterial (TMPm):



Aus diesem Befund ergibt sich nun die Frage, weshalb sich TMPm wesentlich widerstandsfähiger als die analoge Sauerstoffverbindung (TMP) gegenüber Hydroxyl-Ionen erweist, während Wasserstoff-Ionen beide Verbindungstypen verhältnismässig leicht aufspalten.

DITMP, das aus dem TMPm durch Austausch einer NH-Brücke gegen eine O-Brücke offenbar nur bei Anwesenheit von Protonen gebildet werden kann, lässt sich mit 30%iger NaOH-Lösung bereits bei 75° in Diimidotriphosphat überführen(2):

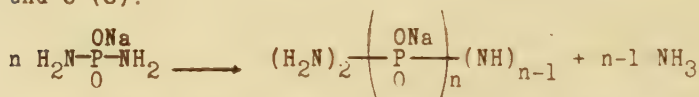


Bei Berücksichtigung der vorstehend geschilderten Tatsachen kommt man zu dem Schluss, dass Imido-brücken erst in Sauerstoffbrücken umgewandelt werden müssen (was nur unter Einwirkung von H-Ionen möglich ist) um mit Alkalien aufgespalten werden zu können. Dadurch, dass mit starker Natronlauge im TMPm-Ring eine Sauerstoffbrücke nicht vorgebildet werden kann, muss auch die Folgereaktion, nämlich das Öffnen des Ringes an der Sauerstoffbrücke, ausbleiben und man erhält das eingesetzte TMPm unverändert zurück (s. Chromatogramm Seite 25).

Also hat Stokes unrecht: Der Ring des TMPm kann mit Natronlauge nicht aufgespalten werden.

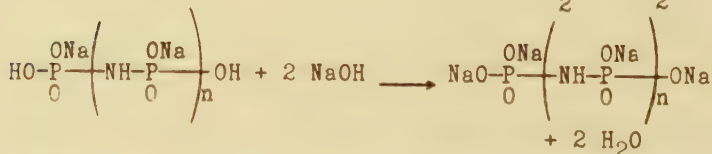
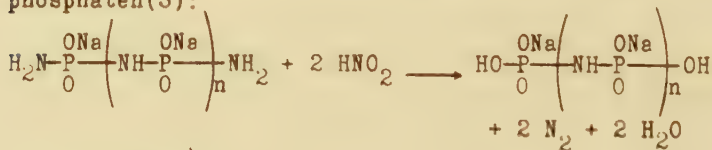
II. Kondensierte Amido-oligoimidophosphate mit zwei endständigen Amidogruppen im Molekül

Erhitzt man wasserfreies Natriumdiamidophosphat im Hochvakuum auf 160° , so entsteht unter Aufschäumen und Abspaltung von Ammoniak ein Gemisch von verschiedenen kondensierten Diamido-oligoimidophosphaten der allgemeinen Formel $\text{Na}_n\text{P}_n\text{O}_{2n}(\text{NH})_{n-1}(\text{NH}_2)_2$ für $n = 2, 3, 4, 5$ und 6 (3):



Zur Aufklärung dieser "Schäumungsreaktion" ist mit gutem Erfolg das Verfahren der Papierchromatographie herangezogen worden(3).

Die Umwandlung der Amido-imidophosphate mittels salpetriger Säure führt zu den entsprechenden echten Imidophosphaten(3):



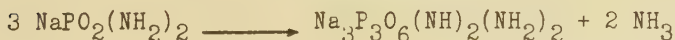
Als weitest wanderndes Glied des so erhaltenen "Natrium-salzgemisches" stellte Biberacher(3) Imidodiphosphat

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6(\text{NH})$ fest und bewies damit die Anwesenheit von Diamido-imidodiphosphat $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_4(\text{NH})(\text{NH}_2)_2$ in dem ursprünglichen "Schäumungsgemisch". Reines Natriumimidodiphosphat lässt sich nach Biberacher (3) durch thermische Umsetzung von wasserfreiem Dinatriummonamidophosphat bei $180 - 210^\circ$ im Hochvakuum darstellen und steht seitdem als Vergleichssubstanz zur Verfügung:



Eigene Arbeiten zur Aufklärung des "Schäumungsproduktes" nach Biberacher

Nun stellt sich als nächste Frage, ob es sich bei dem nächsthöheren Homologen um Natriumdiimidotriphosphat handelt, um damit das Vorkommen von Diamido-diimidotriphosphat im "Schäumungsgemisch" sicherzustellen. Aus den Analysenzahlen des Schäumungsgemisches, die ein Atomverhältnis $\text{P} : \text{N}_{\text{gesamt}} : \text{N}_{\text{Amido}} = 3 : 4 : 2$ aufweisen, hat Biberacher geschlossen, dass sehr wahrscheinlich das Diamidodiimidotriphosphat ein wesentlicher Bestandteil des Gemisches ist:



Aber der exakte chromatographische Beweis lässt sich erst mittels einer Vergleichssubstanz erbringen, nämlich mit Hilfe des auf andere Weise darzustellenden

Pentanatriumdiimidotriphosphats, welches für chromatographische Zwecke nicht einmal rein sein muss.

Auch mit diesen Problemen wird sich die vorliegende Arbeit auseinandersetzen und versuchen, weitere Komponenten des Schäumungsgemisches zu identifizieren und, wenn möglich, eine Trennung der einzelnen Glieder - trotz der grossen Neigung der Imidoverbindungen zur Hydrolyse einerseits und der geringen Kristallisationstendenz sowie der kaum voneinander abweichenden Löslichkeitsunterschiede andererseits - durch fraktionierte Fällung zu erreichen.

Die papierchromatographische Untersuchung des Reaktionsproduktes aus der hier nachgearbeiteten Schäumungsreaktion ergibt reproduzierbare p_K -Werte einer homologen Reihe von Verbindungen der allgemeinen Formel $Na_nP_nO_{2n}(NH)_{n-1}(NH_2)_2$, in welcher in der Hauptsache die Glieder für $n = 2, 3, 4, 5$ und 6 vorliegen.

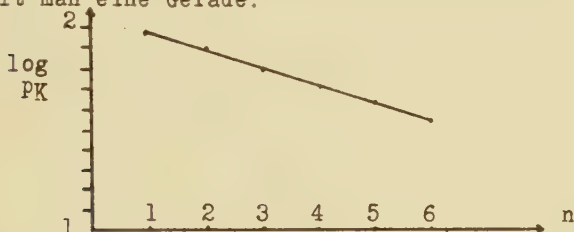
Unter p_K -Wert versteht man den Quotienten

$$p_K = \frac{\text{Von der Verbindung zurückgel. Weg} \cdot 100}{\text{Vom Monomeren zurückgel. Weg}}$$

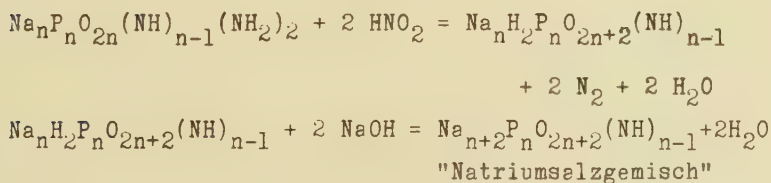
n	1	2	3	4	5	6
gewandert	23,9	19,4	15,5	12,4	10,1	8,3
cm	(27,5)	(22,2)	(17,4)	(14,1)	(11,6)	(9,5)
p_K	100	30,9	64,7	51,8	41,3	34,7
	(100)	(80,7)	(64,4)	(51,7)	(41,6)	(34,9)
log p_K	2	1,908	1,810	1,714	1,632	1,543
	(2)	(1,907)	(1,809)	(1,713)	(1,629)	(1,541)

(in Klammern Werte von Biberacher)

Trägt man die Logarithmen der p_K -Werte gegen die Zahl n der P-Atome im Molekül graphisch auf, so erhält man eine Gerade:



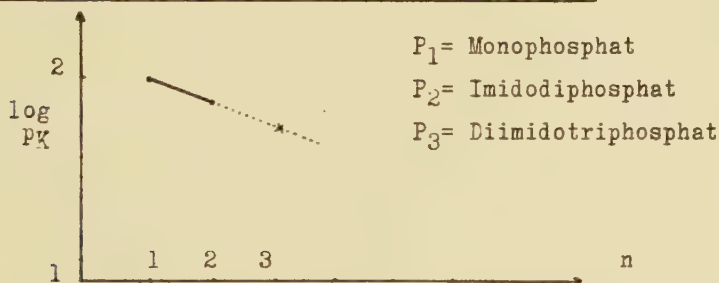
Auch bei den folgenden Untersuchungen kommt der grosse Wert der Papierchromatographie, ohne die Arbeiten dieser Art nicht denkbar wären, so richtig zum Ausdruck. Der erste Schritt zur Aufklärung der Produkte aus der Schäumungsreaktion ist, wie bereits auf S.27 erwähnt, von Biberacher(3) getan worden. Nach Umwandlung der NH_2 -Gruppen des "Schäumungsgemisches" in NaO -Gruppen mittels salpetriger Säure, konnte in dem so erhaltenen "Natriumsalzgemisch" die Anwesenheit von Imidodiphosphat nachgewiesen werden(3). Bei dieser Umwandlung, die sich nach den Gleichungen:



vollzieht, kann es aber in dem zwangsläufig sauren Medium (um die salpetrige Säure freizumachen) zu einem teilweisen Austausch von NH -Brücken gegen O -Brücken kommen, denn nur so ist das hier gefundene Auftreten

Dementsprechend müssten auch die Wanderungsweiten der einzelnen Glieder exponentiell abfallen. Dies ist in der Tat der Fall. Der Wanderungsweg des P_3 -Homologen (mittels der auf Seite 25 beschriebenen Vergleichssubstanz, in der DITP enthalten ist, identifiziert) auf Bahn I (s. Bild Seite 31) stimmt mit der durch Extrapolation aus den p_K -Werten obiger Reihe (bzw. ihrer Logarithmen, die sich auf einer Geraden befinden) vor-ausgerechneten Strecke überein:

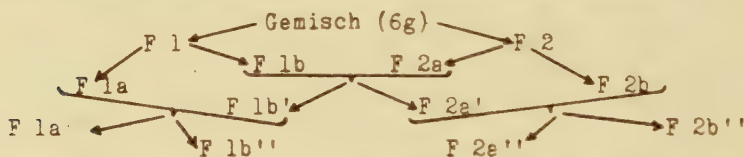
	P_1	P_2	P_3	P_3 (extra-pol.)
tatsächlich gewandert	19,5	14,6	11,0	11,2
cm	100	74,9	56,3	57,6
F_K	2	1,875	1,750	1,760
$\log p_K$				



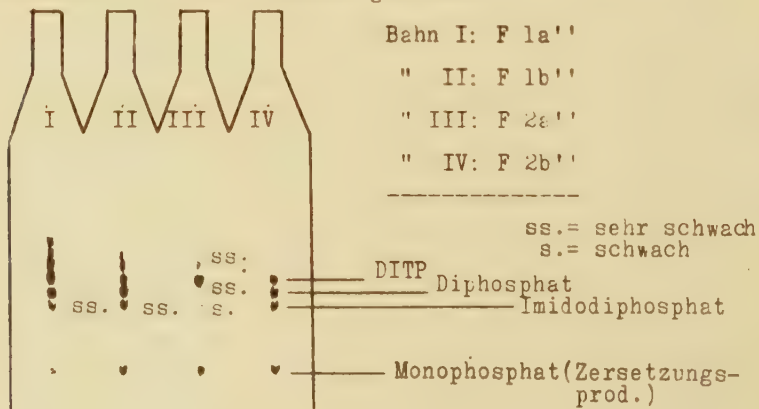
Durch das Auffinden von DITP (siehe P_3 oben) in dem Natriumsalzgemisch ist die Anwesenheit von Diamido-diimido-triphosphat im Schäumungsprodukt bewiesen.

Die höheren Glieder in der Reihe der echten Imidophosphate lassen sich nicht mehr eindeutig aufklären, da die Wanderungsweiten sich kaum voneinander unterscheiden und die Darstellung von Vergleichssubstanzen bisher nicht gelungen ist.

Diese Darstellung wäre möglich, wenn es gelänge, die Komponenten des Natriumsalzgemisches zu trennen. Die versuchte Trennung des Natriumsalzgemisches durch fraktionierte Fällung mit Aceton ist wegen der kaum voneinander abweichenden Löslichkeitsunterschiede und der geringen Kristallisationstendenz seiner Bestandteile nicht möglich gewesen. Die nach dem Schema



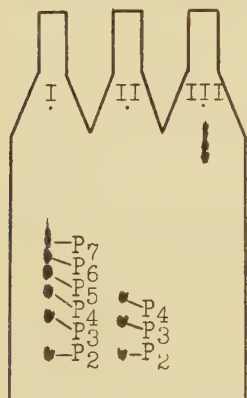
durchgeführte Fraktionierung lässt, wie aus dem nachfolgend skizzierten Chromatogramm zu entnehmen ist, erkennen, dass wohl eine gewisse Trennung der schwerer löslichen, höheren Glieder von den leichter löslichen niedrigeren eintritt, dass aber eine durchgreifende Isolierung nur unter grossem Substanzverlust möglich ist, der die Trennung illusorisch macht. Deshalb entfällt diese Möglichkeit, Glieder des Natriumsalzgemisches in reiner Form zu gewinnen.



Einheitliche Diamido-oligoimidophosphate könnten auch durch Kondensation von wasserfreiem Natriumdiamidophosphat mit HCl entstehen:



Die in Xylol(90°) bzw. Tetralin(140°) durchgeführte Einwirkung von Chlorwasserstoff lässt keine bestimmten Kondensationsgrade scharf abgrenzen, man erhält auch hier -wie bei der thermischen Umsetzung von wasserfreiem Natriumdiamidophosphat im Hochvakuum- Gemische verschiedenen kondensierter Diamido-oligoimidophosphate bzw.-polyimidophosphate. Die Ausbildung höherer Imidophosphatketten wird im Chlorwasserstoffstrom wesentlich begünstigt, denn nur so ist es zu erklären, dass hier bereits bei 140° wasserunlösliche Anteile anfallen, die bei der thermischen Umsetzung von wasserfreiem Natriumdiamidophosphat im Hochvakuum erst bei 260 - 270° auftreten(3).



Die Kondensationsstufen der Substanzen im Reaktionsprodukt des Xylol-Versuches(Bahn II) lassen sich durch Vergleich mit dem "Schäumungsprodukt"(Bahn I) in nebenstehendem Chromatogramm eindeutig ermitteln: Aus dem kurzen Wanderungsweg des wasserlöslichen Anteils des Tetralin-Reaktionsproduktes(Bahn III) geht hervor,

dass es sich hierbei um Ketten höherer Kondensationsgrade handelt.

III. Amidoderivate der Imidodiphosphorsäure und der Diimidotriphosphorsäure, in denen alle Hydroxylgruppen durch Amidgruppen ersetzt sind

Von den Verbindungen der oben genannten Art lassen sich Imidodiphosphorsäuretetramid (IDTA) $P_2O_2(NH)(NH_2)_4$ und Diimidotriphosphorsäurepentamid (DITPA) $P_3O_3(NH)_2(NH_2)_5$ bis jetzt nur durch Kondensation aufbauen, wobei man vom Phosphoroxotriamid $PO(NH_2)_3$, das sich als ausserst reaktionsfähig erwiesen hat, ausgehen muss.

Hierfür leisteten R. Klement und Mitarbeiter (5) (7) durch Untersuchungen über den thermischen Abbau des Phosphoroxotriamids wertvolle Vorarbeiten.

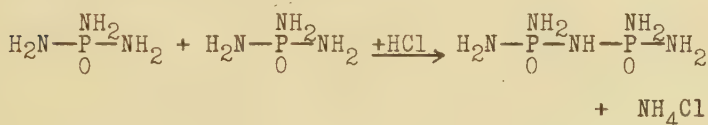
In dem Phosphoroxotriamid dessen Darstellung und Isolierung R. Klement und O. Koch (5) erstmals gelang, hat man es mit einer Amidoverbindung zu tun, die durch eine hohe Reaktionsbereitschaft ausgezeichnet ist, welche ihrerseits auf die grosse Labilität des Moleküls infolge der offenbar sehr lockeren Bindung einer Amidogruppe zurückzuführen ist. Dies geht schon daraus hervor, dass Phosphoroxotriamid an der Luft nicht beständig ist.

Durch die Luftfeuchtigkeit - wie auch beim Lösen in Wasser - wird eine Amidogruppe verhältnismässig schnell hydratisiert und so das Phosphoroxotriamid in Ammoniumdiamidophosphat umgewandelt.

Die Versuche, durch Erwärmen von Phosphoroxotriamid unter intermolekularem Austritt von Ammoniak höhere Ketten aufzubauen, führten ausnahmslos zu Gemischen je nach den Temperaturen - wasserlöslicher oder

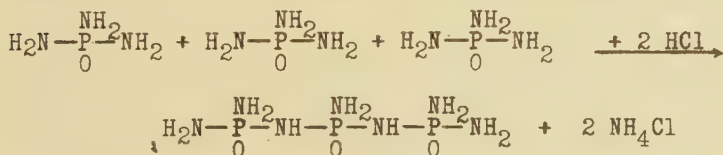
wasserunlöslicher Polyamidoimidophosphate (6).

Zu jeweils reinem IDTA bzw. DITPA soll man nach Goehring und Niedenzu (7) durch Behandlung von Phosphoroxotriamid mit HCl bei verschiedenen Temperaturen gelangen. Um IDTA darzustellen wird Phosphoroxotriamid in abs. Äther bei -15° unter Einwirkung von Chlorwasserstoff umgesetzt:

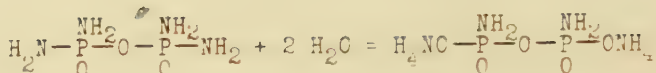


Ähnlich wird bei der Darstellung von Diimidotriphosphorsäurepentamid (DITPA) verfahren.

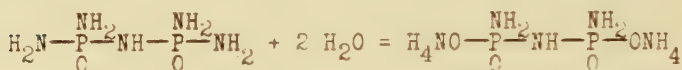
Man leitet in eine Suspension von Phosphoroxotriamid in abs. Äther trockenen Chlorwasserstoff ein und hält die Reaktionstemperatur - es tritt exotherme Reaktion ein- zwischen 28° und 30° , was durch Regelung des HCl-Stromes bzw. durch Kühlung erreicht werden kann. Hierbei treten unter Abspaltung von Ammoniak drei Moleküle Phosphoroxotriamid zum DITPA zusammen:



Wie nun R. Klement und L. Benek (9) gezeigt haben, bildet sich beim Lösen von Diphosphorsäuretetramid in Wasser Diammonium-diamido-diphosphat:



Mit grosser Wahrscheinlichkeit ist anzunehmen, dass beim Lösen von IDTA in Wasser ein ähnlicher Vorgang eintritt, wobei das IDTA durch Aufnahme zweier Moleküle Wasser in das Diammoniumsalz der Diamido-imidodiphosphorsäure übergeht:



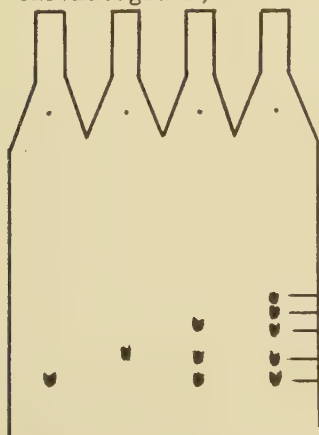
Das durch Hydratation zweier Amidogruppen des IDTA - falls dies zutreffen sollte - entstehende Diammonium-diamido-imidodiphosphat stellt das nächsthöhere Homologe des Ammoniumdiamidophosphats dar und musste im Chromatogramm mit ähnlicher Geschwindigkeit wandern wie das Dinatrium-diamido-imidodiphosphat aus dem Schäumungsgemisch (Seite 33), da es sich um dasselbe Anion handelt.

Eine Sprengung der Imidobrücken beim Lösen von IDTA oder DITPA in Wasser ist auf Grund bisheriger Erfahrungen nicht denkbar.

Im nachfolgenden werden vor allem die wässrigen Lösungen von IDTA und DITPA chromatographisch untersucht. Ferner sollen Versuche zur Umwandlung von IDTA (bzw. DITPA) in das entsprechende, echte Imidophosphat mittels salpetriger Säure durchgeführt werden.

Prüfung der Reaktionsprodukte aus den "Goehring-Kondensationen" auf Einheitlichkeit mit Hilfe der Papierchromatographie und Darstellung einiger Umwandlungsprodukte des IDTA

Die papierchromatographische Untersuchung der Reaktionsprodukte aus der IDTA- und DITPA- Darstellung lässt erkennen, dass jeweils mehrere Produkte vorhanden sind. Je 2 Flecke mit den grösseren Wanderungsweiten deuten auf die Anwesenheit von Monophosphaten (Verbindungen mit einem P-Atom im Molekül) hin, da sie beim Besprühen mit Entwicklungsreagens sofort gelb werden. Mit reinem Phosphoroxotriamid und Diamidophosphat als Vergleichssubstanzen kann der Beweis erbracht werden, dass es sich bei den aufgetretenen Monophosphaten einwandfrei um Phosphoroxotriamid und Diamidophosphat handelt. Ersteres, das nur aus unvollständiger Umsetzung bei der Darstellung von IDTA bzw. DITPA herrühren kann, spaltet bekanntlich mit Wasser schnell eine Amidogruppe ab und geht hierbei in Ammoniumdiamidophosphat über (siehe untenstehendes Chromatogramm).



- Bahn I: Phosphoroxotriamid
" II: Natriumdiamidophosphat
" III: Reaktionsprod.a. IDTA-Darstellung
" IV: Reaktionsprod.a. DITPA-Darstellung

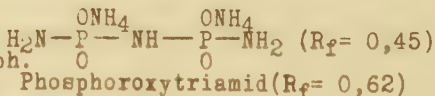
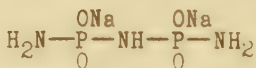
P₄
P₃ P₂
Ammoniumdiamidophosphat
Phosphoroxotriamid

Zur Aufklärung der kürzer wandernden Substanzen auf Bahn III und IV leisten die p_K -Werte vortreffliche Dienste. Tritt nämlich im Falle des IDTA beim Lösen in Wasser eine Umwandlung zum Diammonium-diamido-imidodiphosphat im Sinne der auf Seite 37 geäußerten Vermutung ein, so muss der Wanderungsweg des genannten Diammoniumsalzes gegenüber dem Monomeren, dem Ammoniumdiamidophosphat, in einem exponentiellen Verhältnis stehen (siehe Schäumungsprodukt, Seite 29). Aus dem Vergleich der Substanz ($R_f = 0,45$) auf Bahn II (siehe untenstehendes Chromatogramm) mit dem Schäumungsreaktionsprodukt lässt sich die Ähnlichkeit des vermutlichen Diammonium-diamido-imidodiphosphats mit dem P_2 -Homologen aus dem Schäumungsgemisch auf einfache Weise feststellen:



Bahn I: "Schäumungsprodukt"

" II: Reaktionsprod. aus der IDTA-Darstellung

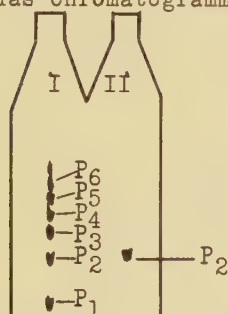


Diamidoph.

Phosphoroxotriamid ($R_f = 0,62$)

Der endgültige Beweis für die Richtigkeit des oben geschilderten Sachverhalts lässt sich durch die Darstellung des Silbersalzes $\text{Ag}_2\text{P}_2\text{O}_4(\text{NH})(\text{NH}_2)_2$ liefern (s. Seite 51).

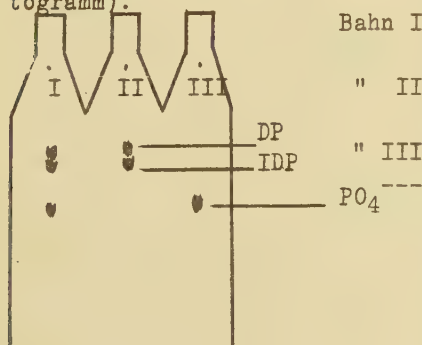
Das aus diesem Disilber-diamido-imidodiphosphat mit Natriumbromid entstehende Natriumsalz (s.Seite 53) ist identisch mit dem P_2 -Homologen des Schäumungsproduktes $Na_2P_2O_4(NH)(NH_2)_2$ und wandert mit dem Diammonium-diamido-imidodiphosphat gleich weit, wie das Chromatogramm zeigt:



Bahn I : "Schäumungsprodukt"

" II : Dinatrium-diamido-imidodiphosphat

Die Umwandlung von IDTA mittels salpetriger Säure (s.Seite 54) führt erwartungsgemäss zum Imidodiphosphat. Das daneben auftretende Diphosphat entstammt der auf Seite 30 besprochenen Nebenreaktion (teilweiser Ersatz von Imidobrücken durch Sauerstoffbrücken). Als Zerfallsprodukt sind geringe Mengen Monophosphats (PO_4^{3-}) nachweisbar (siehe das Chromatogramm).



Bahn I: Umwandlungsprod.IDTA mittels salpetriger Säure

" II: Imidodiphosphat und Diphosphat (Vergleichssubstanzen)

" III: Monophosphat

Die Tatsache, dass das Reaktionsprodukt des von M.Goehring und K.Niedenzu für DITPA gegebenen Darstellungsverfahrens(7) von den genannten Autoren auf Grund der Analysenwerte als DITPA angesprochen wird, ist ein Beispiel mehr für die Gefahr der Unzulänglichkeit von Analysenmethoden bei der Definierung einer Substanz, wenn man - wie in diesem Falle - mit dem etwaigen Vorliegen eines Stoffgemisches rechnen muss. Befürchtungen der letzteren Art drängen sich auf Grund der bisherigen Erfahrungen(3)(6) bei der Kondensation von Amidophosphaten mit mehreren Amidogruppen im Molekül immer wieder auf. Hinzu kommt noch der ungünstige Umstand, dass infolge Austritts von nur einem Mol Ammoniak je Kondensationsgrad die P- bzw. N- Werte schon des P₂- , P₃- und P₄- Gliedes aus der Kondensation von Phosphoroxotriamid innerhalb der analytischen Fehlergrenze liegen:

	IDTA	DITPA	TITHA Triimidotetra- phosphorsäure- hexamid	Mittel
P:	35,8%	37,0%	37,7%	36,83%
N:	40,5%	39,1%	38,3%	39,30%

Die von M.Goehring und K.Niedenzu gefundenen Werte für P= 37,0% und N= 39,0% bei der Umsetzung von Phosphoroxotriamid in absolutem Äther bei 28 - 30° unter Einwirkung von Chlorwasserstoff deuten zwar sehr zwingend auf die Bildung von DITPA hin, genau so könnte es sich

aber auch um einen Durchschnittswert (für P und N) aus den in vorstehender Tabelle angeführten Werten für IDTA, DITPA und TITHA handeln.

Dass die letztere Erwägung zutrifft und man es tatsächlich mit einem Gemisch von IDTA, DITPA und TITHA zu tun hat, geht aus der papierchromatographischen Untersuchung des von M.Goehring und K.Niedenzu für einheitliches DITPA gehaltenen Reaktionsproduktes (s.S. 38) hervor, in welchem neben den oben genannten Substanzen auch noch unumgesetztes Ausgangsmaterial (Phosphoroxotriamid) bzw. daraus entstandenes Diamidophosphat enthalten ist.

Es lassen sich also auch mit Chlorwasserstoff im indifferenten Lösungsmittel bei Temperaturen über 0°

- ob man vom Phosphoroxotriamid oder vom wasserfreien Natriumdiamidophosphat (siehe Seite 34) ausgeht - nur Gemische verschiedener Kondensationsstufen darstellen.

C. Experimenteller Teil

I. Die Aufspaltung von Natriumtrimetaphosphinat durch Wasser und Natronlauge

1. Verbessertes Verfahren zur Isolierung von trimerem und tetramerem Phosphornitrilchlorid

Phosphornitrildichlorid wird nach R. Schenk und G. Römer (19) aus Phosphorpentachlorid und Ammoniumchlorid dargestellt:



Eine Mischung von 400 g PCl_5 und 130 g trockenem NH_4Cl wird in einem Liter Tetrachloräthan suspendiert und im Ölbad 20 Stunden lang auf 135° erhitzt. Nach dem Erkalten filtriert man vom unverbrauchten Ammoniumchlorid ab und destilliert das Lösungsmittel bei 11 Torr und $50 - 60^\circ$ Wasserbadtemperatur ab. Der zunächst flüssige Rückstand erstarrt bald zu einer festen, von einem Öl durchsetzten Masse. Man versucht nun, das Öl mit einer Nutsche möglichst abzusaugen, bringt dann den Rückstand in einen Rundkolben und extrahiert 5 - 6 mal mit je 200 bis 250 ml Petroläther vom Siedepunkt $40 - 60^\circ \text{C}$. Die Extraktion führt man am besten so aus, dass man das Gemisch mit dem Petroläther etwa 10 Minuten am Rückflusskühler kocht. Die klare Petrolätherschicht dekantiert man nun vom meist ölig gewordenen Reaktionsprodukt in

eine Destillationsapparatur und destilliert den Petroläther auf dem siedenden Wasserbad ab. Das Destillat kann für die nachfolgenden Extraktionen immer wieder verwendet werden. An einem Glasstab, den man kurz in das Extrakt taucht und der sich mit einer mehr oder weniger starken PNCl_2 -Schicht überzieht, erkennt man, wann man mit der Extraktion aufhören kann.

Beim Erkalten der Lösung scheidet sich ein Gemisch von trimerem und tetramerem Phosphornitrilchlorid in farblosen, nadelförmigen Kristallen ab. Von der Kristallmasse wird scharf abgesaugt, der Rückstand mit wenig Petroläther gewaschen und dann stark abgepresst. Nach kurzem Trocknen auf einem Bogen Filterpapier bringt man die Kristalle in einen Schwertkolben und destilliert im Vakuum unter Verwendung einiger hochaktiver Siedesteine.

$(\text{PNCl}_2)_3$: Kp. 127°C . (14 Torr) Ausbeute: 45 g

$(\text{PNCl}_2)_4$: Kp. 185°C (14 Torr) Ausbeute: 12 g

Darstellung von Natriumtrimetaphosphimat (TMPm)(1):

In 4 Flaschen von je 250 ml Inhalt werden je 10 g trimeres Phosphornitrildichlorid in 100 ml Äther gelöst. Dazu wird eine Lösung von 38 g kristallisiertem Natriumacetat in 70 ml Wasser gegeben. Die Flaschen werden sorgfältig verschlossen und 10 Tage lang geschüttelt.

Dabei scheiden sich die Kristalle des Natriumtrimetaphosphimat-Tetrahydrates ab, die man abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser wäscht und auf folgende Weise reinigt:

Je 10 g Rohprodukt werden in 50 ml heissem Wasser gelöst. Die Lösung wird durch Filtrieren vom Ungelösten getrennt, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit dem gleichen Volumen Äthanol versetzt. Die sich hierbei abscheidenden, schneeweißen Kristalle des Natriumtrimetaphosphimat-Tetrahydrats geben bei der chromatographischen Reinheitsprüfung einen einheitlichen Fleck ($R_f = 0,37$).

Aus 40 g Rohprodukt werden 30 g Reinprodukt erhalten.

2. Die Aufspaltung von Natriumtrimetaphosphimat durch Kochen seiner wässerigen Lösung

3 g TMPm werden in 50 ml Wasser gelöst. Die Lösung wird unter Rückfluss 24 Stunden lang zum mässigen Sieden erhitzt. Anfangs ist keine Ammoniakentwicklung zu beobachten. Nach einiger Zeit lassen sich geringe Mengen Ammoniaks am oberen Ende des Rückflusskühlers nachweisen und der Kolbeninhalt reagiert leicht alkalisch ($pH\ 7,5 - 8,0$). Nach Beendigung der Reaktion - die Ammoniakabspaltung ist nach der angegebenen Zeit abgeklungen - wird die Lösung abgekühlt und das Reaktionsprodukt durch Zugabe von 50 ml Aceton ausgefällt. Der

etwas klebrige Niederschlag wird auf einem Papierfilter gesammelt, mit Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet (papierchromatographische Untersuchung des Reaktionsproduktes S.19).

Eine kleine Probe wird im Reagensglas in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit 5%iger Silbernitratlösung versetzt. Es fällt ein weisser, flockiger Niederschlag, der erst nach längerem Stehen (über Nacht) gelbstichig wird (kein Ag_3PO_4 !).

Eine zweite Probe wird mit etwas Natriumnitrit in 10%iger Essigsäure geschüttelt. Starkes Aufbrausen durch Stickstoffentwicklung deutet auf das Vorhandensein von Verbindungen mit Amidogruppen hin.

3. Die Aufspaltung des Trimetaphosphimatrings beim Entwässern von Natriumtrimetaphosphimat-Tetrahydrat durch Erhitzen auf 180°

2 g TMPm + 4 H_2O werden zu einem feinen Pulver zerrieben und auf einem genügend grossen Uhrglas in dünner Schicht ausgebreitet. Die wasserhaltige Substanz wird im Trockenschrank einige Stunden zunächst auf 100° und hierauf 2 Tage lang auf 180° erhitzt (zur Aufklärung des Reaktionsproduktes s. Seite 23).

4. Die Aufspaltung von Natriumtrimetaphosphimat mit verdünnter Natronlauge

3 g TMPm + 4 H_2O werden in einem 100 ml fassenden Kolben in 50 ml 0,5%-, 1%- bzw. 2%-iger Natronlauge

gelöst. Die jeweilige Lösung wird 20 bis 24 Stunden zum mässigen Sieden erhitzt, wobei stärkere Ammoniakentwicklung als beim Kochen in Wasser zu beobachten ist. Nach dem Erkalten der Lösung wird das Reaktionsprodukt mit Aceton ausgefällt, filtriert, mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet (diesbezugl. Chromatogramm s.Seite 24).

5. Überprüfung der Reproduzierbarkeit des Stokes'schen Versuches zur Darstellung von Natriumamidodilimidotriphosphat mit starker Natronlauge

3 g TMPm + 4 H₂O werden in 50 ml Wasser gelöst, jeweils 2,5 bis 15 g NaOH zugegeben und unter Kühlung ebenfalls in Lösung gebracht. Man verwendet auch hier zweckmässig einen 100 ml Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler. Bei 80° bis zu den Siedetemperaturen der jeweiligen Lösungen wird die Reaktionsdauer zwischen 5 und 24 Stunden variiert. Da die mit Alkohol oder Aceton ausgefällten Reaktionsprodukte stark NaOH-haltig sind, müssen sie umgefällt und mit Alkohol sorgfältig gewaschen werden. Hierzu löst man diese (bzw. die durch Einengen der Lösungen abgeschiedenen Rohprodukte) in wenig Wasser und fällt sie mit Alkohol oder Aceton wieder aus. Nach dem Waschen mit Alkohol und Aceton werden die so von NaOH weitgehend befreiten Produkte an der Luft getrocknet (papierchromatogr. Überprüfung s.Seite 25).

II. Die thermische Umsetzung von wasserfreiem Natriumdiamidophosphat bei 160° im Hochvakuum("Schäumungsreaktion")

Das für die "Schäumungsreaktion" erforderliche reine Natriumdiamidophosphat wird nach einem verbesserten Verfahren von Biberacher dargestellt(18) und entwässert(3).

1. Durchführung der "Schäumungsreaktion"

10 g wasserfreies Natriumdiamidophosphat werden in der Vakuumapparatur n. Biberacher(3) einige Stunden zunächst auf 70° erhitzt. Dann steigert man die Temperatur langsam und beobachtet, ob bei 157 - 163° ein Schäumungsvorgang eintritt. Ist dies der Fall, wird die Pumpe sofort eingeschaltet und solange laufen gelassen, bis der Schäumungsvorgang beendet ist. Nun kann die Pumpe abgestellt werden, da jetzt nur noch geringe Mengen Ammoniaks entweichen. Es wird noch 2 Tage lang erhitzt und von Zeit zu Zeit abgepumpt, bis nahezu kein Ammoniak mehr abgegeben wird.

Das "Schäumungsprodukt" stellt ein lockeres, sehr leichtes Pulver dar, welches in kompakter Form am Ende der Reaktion fast das ganze Kölbchen ausfüllt. Die Substanz ist rein weiss und in Wasser vollständig löslich.

2. Verbessertes Verfahren zur Umwandlung des Gemisches verschieden kondensierter Amido-oligoimidophosphate ("Schäumungsgemisch") in die echten Imidophosphate ("Natriumsalzgemisch") mittels salpetriger Säure

3 g Natriumnitrit werden in 80 ml Wasser gelöst und der Lösung einige Tropfen einer 40%igen Perchlorsäure zugefügt, bis p_H 3 bis 4 erreicht ist. Nun werden 6 g des Schäumungsgemisches in kleinen Portionen unter mechanischem Rühren eingetragen, und es wird zwischen- durch der p_H -Wert der Lösung überprüft. Hat er sich verändert, müssen immer wieder einige Tropfen Perchlorsäure nachgegeben werden. Ist die umzuwandelnde Substanz eingetragen und hat die Stickstoffentwicklung aufgehört, so wird noch einige Zeit nachgerührt und hierauf die Lösung durch Eintropfen von verdünnter Natronlauge auf p_H 8 bis 9 gebracht.

Man gibt nun das gleiche Volumen Aceton zu, wobei sich ein Öl abscheidet, welches nach kurzem Stehen in Eis-Kochsalzmischung und Impfen mit Natriumimidodiphosphat zu einer kompakten, weichen Masse erstarrt.

3. Versuche zur Darstellung einheitlicher Diamido-oligoimidophosphate durch Erhitzen von wasserfreiem Natriumdiamidophosphat in Xylol bzw. Tetralin unter Einwirkung von Chlorwasserstoff

6 g (bzw. 5 g) entwässertes Natriumdiamidophosphat werden in 350 ml trockenem Xylol (bzw. Tetralin) suspendiert. Man erhitzt 7 Stunden (bzw. 5 Stunden) lang auf

90° (bzw. 140°) und leitet während der genannten Zeit unter Rühren in die jeweilige Suspension einen mässigen Strom trockenen Chlorwasserstoffs ein. Selbstverständlich muss hierbei unter strengem Ausschluss von Luftfeuchtigkeit gearbeitet werden.

Die Reaktionsprodukte werden durch Filtration vom jeweiligen Lösungsmittel getrennt, mit abs. Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator von den Ätherresten befreit.

III. Die Kondensation von Phosphoroxxytriamid durch Behandlung mit Chlorwasserstoff bei verschiedenen Temperaturen

Für die nachstehend beschriebenen "Goehring-Kondensationen" wird Phosphoroxxytriamid nach einem Verfahren von R.Klement u. O.Koch(4)(5), verbessert von H.Bär(6), dargestellt.

1. Darstellung von Imidodiphosphorsäuretetramid und Diimidotriphosphorsäurepentamid zur Untersuchung auf Einheitlichkeit

Imidodiphosphorsäuretetramid(IDTA) wird, nach M.Goehring und K.Niedenzu(7), folgendermassen dargestellt:

7 g Phosphoroxxytriamid werden in 300 bis 350 ml abs. Äther suspendiert. In die Suspension wird unter gutem Rühren bei -15° ein langsamer Strom trockenen Chlorwasserstoffs eingeleitet, bis der Äther (nach etwa 3

Stunden) mit HCl gesättigt ist. Es wird noch 3 Stunden nachgerührt und dann unter Luftfeuchtigkeitsausschluss filtriert.

Das Reaktionsprodukt lässt sich durch Behandlung mit trockenem, flüssigem Ammoniak weitgehend vom mitentstandenen Ammoniumchlorid befreien.

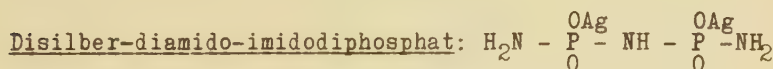
Um Diimidotriphosphorsäurepentamid(DITPA) darzustellen, wird, ebenfalls nach M.Goehring und K.Niedenzu(7), in eine auf 28° bis 30° erwärmte Suspension von 5 g Phosphoroxotriamid in etwa 200 ml abs.Äther trockener Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei darauf zu achten ist, dass die Temperatur des Äthers - es setzt eine exotherme Reaktion ein - nicht über 32° steigt, was durch Regelung der HCl-Zufuhr bzw. durch Kühlen erreicht werden kann. Nach etwa 4 Stunden soll der Äther mit HCl gesättigt sein und nach weiteren 3 Stunden Rühren, ohne HCl einzuleiten, ist die Reaktion beendet.

Durch Behandeln mit trockenem, flüssigem Ammoniak erhält man auch hier ein nahezu Chlorid-freies Produkt.

2. Bildung von Diammonium-diamido-imidodiphosphat und Fällung von Disilber-diamido-imidodiphosphat

3 g IDTA werden in 50 ml Wasser gelöst. Wegen des noch vorhandenen, unumgesetzten Phosphoroxotriamids wird

sofort (bevor dieses durch Hydratation in Ammonium-diamidophosphat übergeht) durch Zutropfen einer 5%igen Silbernitratlösung ein Teil des Silbersalzes ausgefällt, filtriert, und das Filtrat mit überschüssiger Silbernitratlösung versetzt. Der AgCl-haltige Rückstand auf dem Filter (das nach dem IDTA-Verfahren dargestellte Reaktionsprodukt enthält Reste von Ammoniumchlorid, die nicht auswaschbar sind) wird verworfen. Das aus dem Filtrat gefällte reine Silberimidophosphat von weisser Farbe, dessen Zusammensetzung erst ermittelt werden soll, ist völlig lichtunempfindlich. Der Niederschlag wird auf einem Papierfilter gesammelt, mit Wasser sorgfältig gewaschen und nach dem Behandeln mit Aceton an der Luft getrocknet. Bei der Analyse findet man für



Formelgew.: 388,72

108,4 mg	verbr. 5,6 ml 0,1 n NH_4CNS entspr.	55,7% Ag
66,8 mg	erg. 759,3 mg Amm.molybdoph. "	16,3% P
123,6 mg	verbr. 9,6 ml 0,1 n Säure "	10,9% N
berechnet:	55,5% Ag	gefunden: 55,7% Ag
	15,9% P	16,3% P
	10,8% N _{ges.}	10,9% N _{ges.}

$$\text{Ag:P:N}_{\text{ges.}} = 2 : 2 : 3 = 2 : 2,04 : 3,01$$

3. Überführung von Disilber-diamido-imidodiphosphat in Dinatrium-diamido-imidodiphosphat mittels Natriumbromid

Man suspendiert 3 g Disilber-diamido-imidodiphosphat (das Silbersalz braucht zur Umsetzung mit Natriumbromid nicht absolut trocken zu sein) in 15 ml Wasser und gibt dazu unter Rühren eine konzentrierte Lösung von Natriumbromid. Das Ende der Reaktion kann am Klarpunkt erkannt werden. Man filtriert vom Silberbromid ab und fällen das Natriumsalz mit Äthanol oder Aceton aus (ölige Abscheidung). Nach dem Umfällen dekantiert man die Flüssigkeit ab und trocknet das Öl im Vakuumexsiccator über P_2O_5 .

Die Analyse des so erhaltenen Natriumsalzes liefert folgende Werte:

342,7 mg	erg.	222,4 mg Na_2SO_4	entspr.	21,0% Na
51,2 mg	erg.	988,2 mg Amm.molybdoph."		27,7% P
59,2 mg	verbr.	8,3 ml 0,1 n Säure	"	19,6% N

Für Dinatrium-diamido-imidodiphosphat:

Formelgew.: 218,95 $H_2N - \overset{ONa}{\underset{O}{P}} - NH - \overset{ONa}{\underset{O}{P}} - NH_2$

berechnet:	21,1% Na	gefunden:	21,0% Na
	28,3% P		27,7% P
	19,2% N		19,6% N
	ges.		ges.

Na:P:N_{ges.} = 2 : 2 : 3 = 2 : 1,96 : 3,06

4. Umwandlung der Amidogruppen des Imidodiphosphorsäuretetramids in NaO-Gruppen mittels salpetriger Säure

2 g NaNO_2 werden in 50 ml Wasser gelöst und der Lösung einige Tropfen einer 10%igen Essigsäure zugefügt bis p_H 3 bis 4 erreicht ist. Dann werden 2 g IDTA in kleinen Portionen unter mechanischem Rühren eingetragen. Es wird jedesmal gewartet, bis die Stickstoffentwicklung weitgehend abgeklungen ist und zwischendurch der p_H -Wert der Lösung nachgestellt. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wird die Lösung durch Eintropfen von verdünnter Natronlauge auf p_H 8 bis 9 gebracht. Man fällt das Reaktionsprodukt mit 50 ml Äthanol oder Aceton aus; ist die Fällung ölig oder sirupös, so muss man diese einige Zeit ins Kältebad (Eis + Kochsalz) stellen und durch Impfen (Imidodiphosphat) bzw. Reiben an der Gefäßswand zur Kristallisation bringen. Das nunmehr kristalline Produkt wird in einer kleinen Porzellanfritte gesammelt, gut abgepresst, mit Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet (s. Chromatogramm Seite 40).

IV. Die Papierchromatographie der Oligoimido- phosphate und ihrer Amidoderivate

Das Verfahren der Papierchromatographie stellt heute ein wertvolles Hilfsmittel für die gesamte Chemie der Phosphate dar. Es erfordert - neben einem gewissenhaften Studium der theoretischen Gegebenheiten (14) - genaues, sauberes und sorgfältiges Arbeiten und setzt einen gewissen experimentellen Aufwand voraus.

Die ersten Untersuchungen über das Verhalten von Anionen verschiedener Phosphorsäuren bei der Wanderung auf Filterpapier in diversen Lösungsmitteln sind von J.P.Ebel und dessen Mitarbeitern durchgeführt worden (11)(12)(13).

H.Grunze und E.Thilo (10) wandten die Papierchromatographie erstmals auf das Gebiet der kondensierten Phosphate an, Biberacher (3) führte sie in die Chemie der Amido- und Imidoderivate von Phosphorsäuren ein.

Bei der Untersuchung von Substanzen auf Einheitlichkeit sowie bei der qualitativen Trennung von Gemischen bewährt sich dieses wichtige Hilfsmittel immer wieder aufs neue. So konnten auch in der vorliegenden Arbeit alle Probleme mit Hilfe der Papierchromatographie gelöst werden. Da es sich bei den hier zu untersuchenden Oligoimidophosphaten und deren

Amidoderivaten um säureempfindliche Stoffe handelt, kommen für deren Wanderung im Chromatogramm nur basische Lösungsmittel in Betracht. Als solches hat das von Biberacher (3) entwickelte Lösungsmittel der Zusammensetzung

20 ml Isopropanol
20 ml Dimethylformamid
20 ml Methyläthylketon
39 ml Wasser
1 ml Ammoniak (25%ig)

hervorragende Dienste geleistet. Es wurde ausschliesslich nach der absteigenden Methode gearbeitet um bei der Aufklärung von Gemischen, mit denen wir es in den meisten Fällen zu tun hatten, einen möglichst grossen Trennungseffekt zu erzielen.

Bei Einhaltung gewisser Bedingungen, die die Papiersorte, das Lösungsmittel, die Laufzeit, die Raumtemperatur usw. betreffen, erweisen sich R_f - und p_K -Werte als reproduzierbar. Unter R_f -Wert versteht man den Quotienten

$$R_f = \frac{\text{Wanderungsweite einer Substanz}}{\text{Wanderungsweite des Lösungsmittels}}$$

Die R_f -Werte sind stets kleiner als 1 und werden in Dezimalzahlen angegeben.

Die Definition des p_K -Wertes ist auf Seite 29 angegeben. Aus den p_K -Werten lassen sich, wie wir ge-

sehen haben, die Glieder einer homologen Reihe in ausgezeichneter Weise charakterisieren.

Als Chromatographiergefäße dienten Glaszylinder von 50 cm Höhe und 22 cm Durchmesser.

Das Lösungsmittel befindet sich in einem länglichen Trog, der in einer Aufhängevorrichtung durch einen Gummistopfen im Deckel des Zylinders getragen wird. Durch eine zweite Bohrung im Gummistopfen ragt ein Tropftrichter zum Nachfüllen von Lösungsmittel bis dicht über den Trog in den Zylinder. Damit wird die beim Öffnen des Deckels eintretende Störung der Atmosphäre im Zylinder vermieden.

Wie an den vorstehend skizzierten Chromatogrammen zu sehen ist, wird die Substanz in die Mitte des konischen Teils der Lasche des Chromatographierbogens aufgetragen. Letztere muss so lang sein, dass sie über den Glasbügel der Aufhängevorrichtung gelegt einige mm tief in die Flüssigkeit eintaucht. Um dem Streifen einen besseren Halt zu geben, knickt man die Laschen oberhalb des konischen Teils ab, befestigt ihn aber sicherheitshalber doch noch mit einer Klammer am Traggestell.

Die Länge der Streifen wird je nach Laufzeit und Wanderungsgeschwindigkeit der Substanzen zwischen 20 und 30 cm gewählt, hinsichtlich ihrer Breite richtet man sich nach der Zahl der nebeneinander aufzutragenden Substanzen.

Man bringt die Substanzen zweckmässig aus einer Mikropipette, unter Eintrocknung ihrer wässerigen Lösung mit einem "Fön", auf das Papier, wodurch ein möglichst punktförmiges Auftragen erreicht werden kann.

Bei reinen, einheitlichen Stoffen soll die Menge der jeweiligen Substanz auf dem Papier für 2 γ P berechnet sein. Man stellt also z.B. 1 ml Lösung entsprechender Konzentration her und trägt davon einen aliquoten Teil (0,002 - 0,005 ml), wie oben beschrieben, auf. Bei Gemischen löst man etwa 20 mg in 1 ml Wasser und pipettiert 0,003 - 0,004 ml der Lösung.

Bezüglich der Wanderung der Substanzen ist stets darauf zu achten, dass die Lösungsmittelfront möglichst horizontal liegt. Die Laufzeiten schwanken, je nach Wanderungsfreudigkeit der einzelnen Stoffe, zwischen 12 und 48 Stunden.

Zum Entwickeln müssen die Chromatogramme im Trockenschrank bei 60° getrocknet werden. Beim Besprühen mit Reagenslösung von der Zusammensetzung

1,5 g Ammoniummolybdat
191 ml Wasser
9 ml Perchlorsäure (60%ig)

soll man - durch feine Zerstäubung - mit wenig Flüssigkeit zu gleichmässiger Transparenz des ganzen Streifens gelangen.

Nach dem Trocknen (wiederum bei 60°) werden die gewanderten Substanzen durch Bestrahlung (10 Minuten) mit UV-Licht(15) als blaue Flecke sichtbar gemacht.

D. Zusammenfassung

Teil I der vorliegenden Arbeit befasst sich mit dem Studium des Verhaltens von Natriumtrimetaphosphimat (TMPm) in Natronlauge und in Wasser. Das von Stokes angegebene Verfahren zur Darstellung von Natrium-amido-diimidotriphosphat (ADITP) durch Aufspaltung von TMPm mit überschüssigem NaOH erweist sich als nicht reproduzierbar. Bei höherer als molarer Laugenkonzentration findet keinerlei Umsetzung statt; die Aufspaltung des Trimetaphosphimatrings kann nur erfolgen, wenn mindestens eine Imido-Brücke durch eine Sauerstoffbrücke ersetzt ist. Ist die Konzentration der Lösungen niedriger als 1 molar an NaOH, so treten beim Kochen des darin gelösten TMPm Spaltprodukte auf, die nur über Diimidotrimetaphosphat (DITMP), welches anstelle einer NH-Brücke eine O-Brücke im Trimetaphosphimatriumring aufweist, entstanden sein können. Neben wechselnden Mengen unveränderten Ausgangsmaterials (TMPm) sind ADITP und Monoamidophosphat dessen ständige Begleiter. Überraschend sind vor allem die Ergebnisse beim Kochen von TMPm in Wasser. Die papierchromato-

graphische Untersuchung des Reaktionsproduktes zeigt neben unverändertem TMPm und dem bereits erwähnten DITMP, Imidotrimetaphosphat (ITMP) und Trimetaphosphat (TMP) - es werden also nacheinander alle Imidobrücken im TMPm-Ring durch Sauerstoffbrücken ausgetauscht - und wiederum ADITP und Monoamidophosphat.

Durch Erwärmen des kristallwasserhaltigen Natriumtrimetaphosphimats auf 180° erhält man im wesentlichen dieselben Produkte, die auch beim Kochen von TMPm in Wasser entstehen.

Die Aufspaltung von Natriumtrimetaphosphimat bei p_H 3 und 60° zum Zwecke der Darstellung von Vergleichssubstanzen führt zur Auffindung von ADITP, das im Chromatogramm durch Vergleich mit den Substanzen aus den vorhergehenden Versuchen leicht identifiziert werden kann.

Was nun am meisten auffällt, ist die Tatsache, dass die Umwandlung der NH-Brücken im Trimetaphosphimatrium in O-Brücken auch im neutralen und alkalischen Medium bis etwa p_H 13 möglich ist - solange also noch Protonen vorhanden sind - die offenbar allein befähigt sind an der NH-Brücke anzugreifen. Mit dieser Umwandlung aufs

engste verbunden ist die Bildung von Natrium-amido-diimidotriphosphat, das wohl als Zwischenverbindung primär entsteht und teilweise unter Abspaltung von Ammoniak über eine O-Brücke wiederum zu einem Ring geschlossen wird. Diese O-Brücke scheint nun gegen H- und OH-Ionen weniger widerstandsfähig zu sein, aller Wahrscheinlichkeit nach deswegen, weil die intermediär entstehende Säure als solche, noch mehr aber durch ihre Tendenz zur Salzbildung eine Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung der Aufspaltung des Ringes begünstigt.

Teil II umfasst Beiträge zur Aufklärung des "Schäumungsproduktes" aus der thermischen Umsetzung von wasserfreiem Natriumdiamidophosphat bei 160° im Hochvakuum. Hierbei handelt es sich um ein Gemisch verschieden kondensierter Diamido-oligoimidophosphate der allgemeinen Formel $\text{Na}_n\text{P}_n\text{O}_{2n}(\text{NH})_{n-1}(\text{NH}_2)_2$, in deren homologer Reihe die Glieder für $n = 2, 3, 4, 5$ und 6 vorliegen. Die papierchromatographische Untersuchung des Schäumungsgemisches liefert bei Einhaltung gewisser Bedingungen, die die Papiersorte, das Lösungsmittel, die Wanderungszeit usw. betreffen, durchaus reproduzierbare R_f - bzw. pK -Werte.

Ein verbessertes Verfahren zur Umwandlung der Amidogruppen in NaO-Gruppen mittels salpetriger Säure wird ausgearbeitet und damit ein kristallisierbares Natriumsalzgemisch erzielt, in welchem aber mehr Substanzen als in dem ursprünglichen Schäumungsprodukt enthalten sind. Die Identifizierung von Diphosphat, als zweite Substanz in der Reihe der im Chromatogramm dicht aufeinanderfolgenden Flecke, bedeutet einen Schritt weiter in der Aufklärung der Vorgänge, die sich in den zum Freimachen der salpetrigen Säure zwangsläufig notwendigen stärker sauren Medien abspielen (teilweise Umwandlung der NH-Brücken in O-Brücken).

Die R_f - bzw. p_K -Werte der darauffolgenden dritten Substanz deuten auf die Anwesenheit von Diimidotriphosphat hin, da auch in der Reihe Monophosphat, Imidodiphosphat, Diimidotriphosphat usw. - wie beim Schäumungsreaktionsprodukt - ein exponentielles Abfallen der Wanderungsgeschwindigkeit als Gesetzmässigkeit festgestellt wird. Die Logarithmen der p_K -Werte der einzelnen Glieder liegen auf einer Geraden, auf der man durch Extrapolierung die Wanderungsweiten von

höheren Homologen ermitteln kann. Aus dem Vergleich mit früher charakterisierten Substanzen (Teil I) kann die Richtigkeit dieser mathematischen Ermittlungen bestätigt werden.

Die Versuche zur Trennung des Natriumsalzgemisches durch fraktionierte Fällung mit Aceton lassen erkennen, dass eine durchgreifende Trennung wegen der kaum voneinander abweichenden Löslichkeitsunterschiede und der geringen Kristallisationstendenz seiner Bestandteile nicht möglich ist.

Die Kondensation von wasserfreiem Natriumdiamidophosphat in Xylol(90°) bzw. Tetralin(140°) unter Einwirkung von Chlorwasserstoff führt zu Gemischen verschieden kondensierter, wasserlöslicher bzw. teilweise wasserunlöslicher Diamidoimidophosphate.

Teil III wendet sich dem Tetramid der Imidodiphosphorsäure (IDTA) sowie dem Pentamid der Diimidotriphosphorsäure (DITPA) zu und untersucht hauptsächlich das Umwandlungsprodukt von IDTA beim Lösen in Wasser.

Durch Hydratation zweier Amidogruppen kommt es im Falle des IDTA -analog dem Übergang von Di-

phosphorsäuretetramid in Diammonium-diamido-diphosphat- zur Bildung von Diammonium-diamido-imidodiphosphat. Da das genannte Ammoniumsalz weder rein noch kristallisierbar ist, wird aus seiner wässerigen Lösung Disilber-diamido-imidodiphosphat, welches man auch bei Anwesenheit von unumgesetztem Phosphoroxotriamid und unauswaschbarem Ammoniumchlorid -nach einem eigens hierzu ausgearbeiteten Verfahren- analysenrein herstellen kann, gefällt und analysiert.

Mittels Natriumbromid lässt sich dieses auf einfache Weise in Dinatrium-diamido-imidodiphosphat überführen, welches mit dem P_2 -Homologen des Schäumungsproduktes identisch ist.

Die Umwandlung von IDTA mittels salpetriger Säure führt erwartungsgemäss (neben Diphosphat und Monophosphat) zum Imidodiphosphat.

Ähnliche Arbeiten mit dem DITPA-Reaktionsprodukt wurden nicht durchgeführt, da es sich bei dessen papierchromatographischer Prüfung auf Einheitlichkeit herausstellt, dass es sich in Wirklichkeit um ein Gemisch der Kondensationsstufen P_2 bis P_4 neben unumgesetztem Ausgangsmaterial (Phosphoroxotriamid) handelt.

E. Literaturverzeichnis

- 1) H.N.Stokes, Amer.chem.J. 18,629-663 (1896)
- 2) A.Narath, F.H.Lohmann u. O.T.Quimby,
J.Amer.Chem.Soc. 78,4493 (1956)
- 3) G.Biberacher, Dissertation Univ.München 1955
- 4) O.Koch, Diplomarbeit Univ.München 1952
- 5) R.Klement u.O.Koch, Chem.Ber. 87,333 (1954)
- 6) H.Bär, Diplomarbeit Univ.München 1956
- 7) M.Goehring u. K.Niedenzu, Chem.Ber. 253,1771 (1956)
- 8) L.Benek, Diplomarbeit Univ.München 1956
- 9) R.Klement u. L.Benek, Z.anorg.allg.Chem. 287,12(1956)
- 10) H.Grunze u. E.Thilo, Die Papierchromatographie der
kondensierten Phosphate(Akademie-Verlag Berlin 1954)
- 11) J.P.Ebel u. Y.Volmar, C.R.hebd.Seances Acad.Sci.
234,415 (1951)
- 12) J.P.Ebel, C.R.hebd.Seances Acad.Sci. 234,621 (1952)
- 13) J.P.Ebel, Bull.soc.chim.France 10,991 (1953)
- 14) F.Cramer, Papierchromatographie (Verlag Chemie,
Weinheim/Bergstr.)
- 15) B.Sansoni, Angew.Chem. 65,423 (1953)
- 16) E.Thilo u. R.Rätz, Z.anorg.allg.Chem. 258,33 (1949)
- 17) H.N.Stokes, Amer.chem.J. 16,123 (1894)
- 18) G.Biberacher, Diplomarbeit Univ.München 1954
- 19) R.Schenk u. G.Römer, Ber.dtsch.Chem.Ges. 57,1343
(1924)
- 20) Fresenius-Jander, Handbuch der analytischen Chemie
Teil III, Band Va

Lebenslauf

Am 9.2.1921 wurde ich als Sohn des Eisenbahnbeamten Josef Kühn und seiner Ehefrau Rosalie geb. Herf in Temeschburg/Rumänien geboren.

Nach 4 Volksschulklassen besuchte ich das dortige deutsche Staatslyzeum und legte 1939 das Abitur ab. Um meine Studienpläne in Deutschland verwirklichen zu können, kam ich 1943 nach Wien, wurde aber hier zur Wehrmacht eingezogen.

Nach meiner Entlassung aus der Gefangenschaft arbeitete ich von 1946 bis 1949 als Laborhelfer im Betriebslaboratorium der Fa. Süddeutsche Zellwolle A.G., Kelheim/Donau. Nach einjähriger Ausbildung als Altlehrling bestand ich im Februar 1950 die Chemielaborantenprüfung in Regensburg mit Auszeichnung.

Im Frühjahr 1951 begann ich an der Phil.-Theol. Hochschule in Regensburg mein Chemiestudium, welches ich nach 10 Semestern mit der Diplomprüfung am 4.5.1956 beenden konnte. Anschliessend war ich mit der Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Klement am Institut für anorganische Chemie der Universität München beschäftigt. Ich bin seit 1946 verheiratet und habe einen Sohn.

